

Synthese und Charakterisierung von immobilisierten Sulfonaten auf kationisch funktionalisiertem mesoporösen Kieselgel

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität
Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

D 386



vorgelegt von

Alexandra Dagmar Schmidt

geboren in Schlema

Betreuer: Prof. Dr. W. R. Thiel

Kaiserslautern, den 28.08.2020

Dekanin des Fachbereichs Chemie: Prof. Dr. E. Richling

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. H. Sitzmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. J. Pierik

„Streben, suchen, finden und nicht aufgeben.“

Aus „Ulysees“ Lord Alfred Tennyson

**Im stillen Gedenken
meiner Mutter**

Der praktische Teil dieser Arbeit wurde von Februar 2015 bis Januar 2018 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass die hier vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Diese Arbeit wurde in keinem anderen Prüfungsverfahren in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden für die kationische Funktionalisierung des mesoporösen Kieselgels vier Trimethoxysilylpropylpyridiniumiodid-, drei Triethoxysilylpropylimidazolium-Derivate und Triethoxysilylpropylimidazol in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert. Diese Alkoxysilane wurden jeweils auf die zuvor synthetisierte mesoporöse Materialoberfläche von SBA-15 kondensiert. Dabei wurden Beladungen zwischen 0.46 und 0.87 mmol/g und BET-Oberflächen zwischen 274 und 579 m²/g erhalten. Das zwitterionische Imidazoliumderivat wurde zusätzlich in der Materialsynthese mittels Cokondensation getestet. Dabei wurde eine ähnliche Beladung von 1.03 mmol/g, aber größere Materialparameter (BET-Oberfläche, mittlerer Porenradius) als bei dem durch Grafting funktionalisierten Material erhalten, wobei ebenfalls die 2D-hexagonale Struktur ausgebildet wurde. Für den Ionenaustausch des Iodidanions auf dem kationisch funktionalisierten Material gegen verschiedene Sulfonate wurden Natrium-*N*-phenothiazinylpropansulfonat und Natrium-*N*-acridonylpropansulfonat synthetisiert. Das Verhältnis zwischen kondensierten Kationen und *N*-Phenothiazinylpropansulfonat liegt zwischen 1:0.66 und 1:0.95 und bei *N*-Acridonylpropansulfonat zwischen 1:0.35 und 1:0.95. Die Materialparameter waren vergleichbar mit denen der Iodid-haltigen Materialien. Der Ionenaustausch zum Methantrisulfonat-funktionalisierten Material erfolgte ausgehend von Methantrisulfonsäure. Das ermittelte Kationen-Anionen-Verhältnis von 3:1 zeigt, dass die eingesetzte Methantrisulfonsäure dabei vollständig deprotoniert wurde. Bei der jeweiligen Funktionalisierung blieb die 2D-hexagonale Struktur des mesoporösen Kieselgels erhalten. Die Phenothiazinyl-haltigen Materialien konnten mit Nitrosyltetrafluoroborat und das Methylpyridinium-haltige Material zusätzlich exemplarisch mit Antimonpentachlorid oxidiert werden. Die oxidierten Materialien zeigen ein intensives ESR-Signal mit einem g_{iso} -Wert von 2.007 und intensive Banden der Radikalspezies im UV/Vis-Spektrum. Durch die Oxidation wurde das Silikagerüst angegriffen, aber die mesoporöse Struktur blieb erhalten. Die Umsetzung mit Iod führte nicht zu einem radikalhaltigen Material. Mit einem Überschuss wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung konnten die oxidierten diamagnetischen Spezies des *N*-Phenothiazinylpropansulfonats und mit einem Unterschuss an Nitrosyltetrafluoroborat die Radikalspezies des Dibrom- und *N*-Phenothiazinylpropansulfonats synthetisiert werden.

Abstract

In this thesis four trimethoxysilylpropylpyridinium iodides, three triethoxysilylpropyl-imidazolium iodide derivatives and triethoxysilylpropylimidazole were synthesized for the cationic functionalisation of mesoporous silica in moderate to good yields. These alkoxysilanes were condensed at the mesoporous surface of SBA-15. The obtained loadings of the precursors were between 0.46 and 0.87 mmol/g and BET surface areas were between 274 and 579 m²/g. The zwitterionic imidazolium derivative was also used for material synthesis via co-condensation. The loading was similar (1.03 mmol/g), but increased textural parameters (BET surface area, pore diameter) were found compared to the material synthesized via grafting. Nevertheless, a 2D hexagonal structure was formed. Sodium *N*-phenothiazinylpropanesulfonate and sodium *N*-acridonylpropanesulfonate were synthesized for an ion exchange of the cationically functionalised material by exchanging its iodide anions with the different sulfonates. The ratio of condensed cation to *N*-phenothiazinylpropanesulfonate was between 1:0.66 and 1:0.95 and the according ratio for *N*-acridonylpropanesulfonate was found in a range of 1:0.35 and 1:0.95. The textural parameters were comparable to those of the iodide-containing material. Methanetrissulfonic acid was used for an ion exchange to obtain a methanetrissulfonate-containing material. The cation-to-anion ratio was 3:1, therefore the methanetrissulfonic acid was deprotonated completely. All functionalisation reactions preserved the 2D hexagonal structure of the mesoporous silica. The phenothiazinyl functionalized materials were oxidized by nitrosyl tetrafluoroborate, the methylpyridinium functionalized material was oxidized additionally by antimony pentachloride. The oxidized materials showed a strong EPR signal with a g-value of 2.007 and intense peaks of the radical species in the UV/Vis spectra. The oxidation attacked the silica framework, but the mesoporous structure was still present in the products. No formation of radical species was observed after reaction with iodine.

Oxidized diamagnetic species of *N*-phenothiazinylpropanesulfonate were obtained by an excess of aqueous hydrogen peroxide. The radical species of dibromo- and *N*-phenothiazinylpropanesulfonate were synthesized by using substoichiometric amounts of nitrosyl tetrafluoroborate.

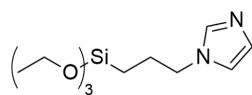
Abkürzungsverzeichnis

Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
Fc / Fc ⁺	Ferrocen / Ferrocenium
H ₃ A	Methantrisulfonsäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Melm	<i>N</i> -Methylimidazolium
MeEtIm	<i>N</i> -Methyl-2-ethylimidazolium
MeOH	Methanol
MePy	4-Methylpyridinium
3MePy	2,4,6-Trimethylpyridinium
Pluronic® P-123	Poly(ethylenglykol)- <i>block</i> -poly(propylenglykol)- <i>block</i> -poly(ethylen-glykol) (20:70:20)
PMO	periodisch strukturiertes mesoporöses Organosilika
Py	Pyridinium
Qu	Benzo[b]pyridinium
TEOS	Tetraethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
abs.	absolut, d.h. trocken und entgast
a ₀	Gitterkonstante
ber.	berechnet
BET	Oberflächenbestimmung nach S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller
BJH	Porenradienverteilung nach E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda
CV	Cyclovoltammetrie

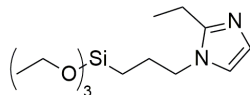
GC-Elektrode	glassy-carbon-Elektrode
dest.	destilliert
deut.	deutert
d.h.	das heißt
exc.	Überschuss
exp.	experimentell bestimmt
entg.	entgast
eq.	Äquivalente
ESI-MS	Elektrosprayionisationsmassenspektren
ESR	Elektronenspinresonanz
g_{iso}	isotroper Mittelwert der g-Faktoren (Landé-Faktoren)
ff	und folgende
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital
IR	Infrarotspektroskopie
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
FT	Fourier-Transformation
m	mittel
s	stark
w	schwach
a-/sym.	a-/symmetrisch
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NMR	Kernspinresonanz
COSY	correlated spectroscopy
CP	Kreuzpolarisation
HMBC	heteronuclear multiple-bond correlation
HMQC	heteronuclear multiple-quantum correlation
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
J	Kopplungskonstante / Hz

m	Multipllett
MAS	Rotation im magischen Winkel ($3 \cos^2\theta - 1 = 0$, $\theta = 54.7^\circ$) ^[1]
q	Quartett
quint	Quintett
s	Singulett
t	Triplett
tt	Triplett vom Triplett
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Wechselzahl (turnover frequency)
TON	Umsatzzahl (turnover number)
theor.	theoretisch
UV/Vis	ultraviolette und sichtbares Licht
vgl.	vergleiche

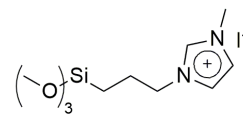
Übersicht über die in der Arbeit dargestellten Moleküle und Materialien



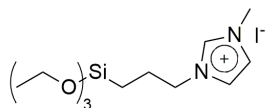
1



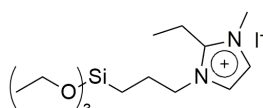
2



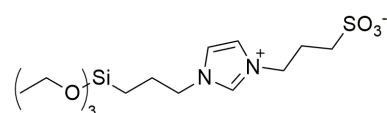
3



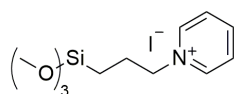
4



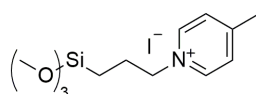
5



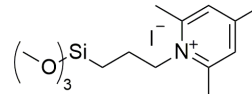
6



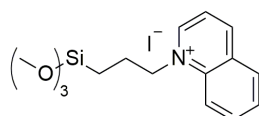
7



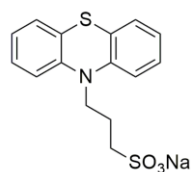
8



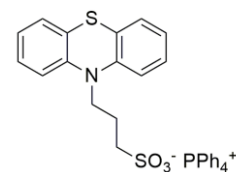
9



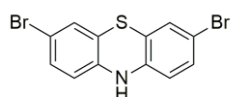
10



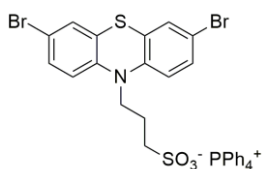
11



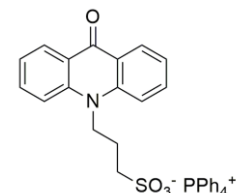
12



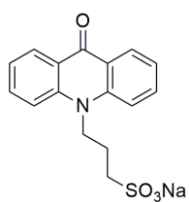
13



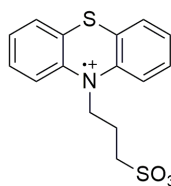
14



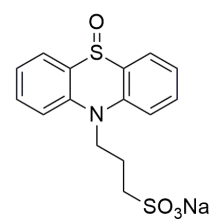
15



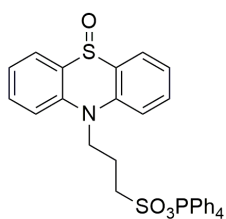
16



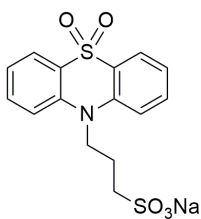
17



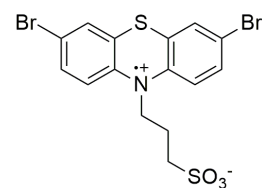
18



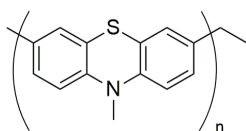
19



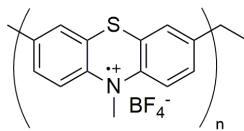
20



21



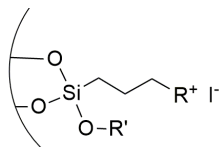
22



23

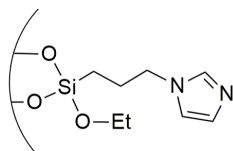
SBA-15

24

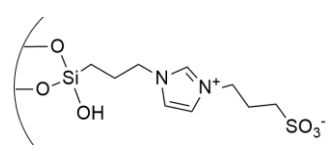


R : Melm, MeEtIm, Py
MePy, Me3Py, Qu

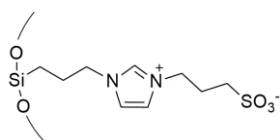
SBA-15-R-I / SBA-15_{extr}-R-I



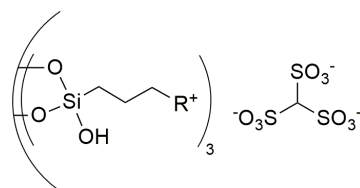
SBA-15_{extr}-Im



SBA-15_{extr}-ImPrSO₃

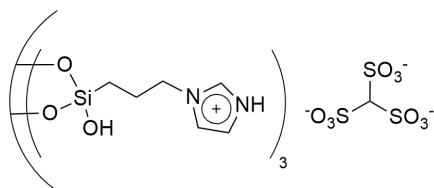


SBA-ImPrSO₃

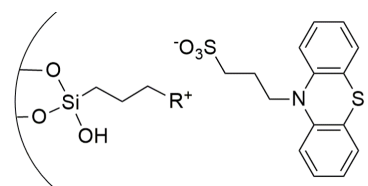


R: Melm, Py, MePy

SBA-15-R-A / SBA-15_{extr}-R-A

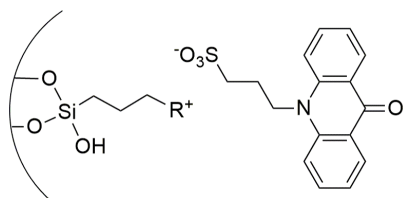


SBA-15_{extr}-ImH-A



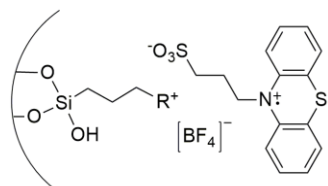
R: Melm, MeEtIm, Py, MePy, Me3Py, Qu

SBA-15-R-PHTSO₃



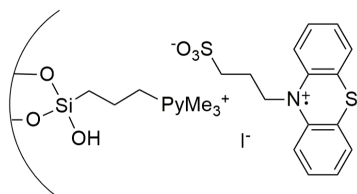
R: Melm, MeEtIm, MePy, Qu

SBA-15-R-AcrSO₃

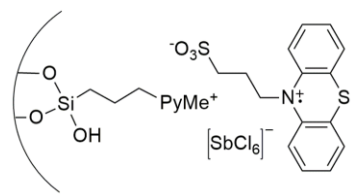


R: Melm, MeEtIm, Py, MePy, Me3Py, Qu

SBA-15-R-PHTSO₃-BF₄



SBA-15-Me3Py-PHTSO₃-I



SBA-15-MePy-PHTSO₃-SbCl₆

Bezeichnung der heterogenen, funktionalisierten Materialien

Die Bezeichnung der heterogenen, funktionalisierten Materialien geschieht wie folgt:

Zuerst wird der Strukturtyp des Grundmaterials genannt, meist handelt es sich um SBA-15. Fehlt „15“, dann erfolgte die Funktionalisierung mittels direkter Cokondensation unter Bildung des Strukturtyps von SBA-15 und nicht durch Grafting. Wurde in der Synthese des Materials SBA-15 verwendet, das nicht kalziniert wurde, bekommt „SBA-15“ das Suffix „extr“. Anschließend folgt bei der Materialbezeichnung das enthaltene Kation (Abb. 1), gefolgt vom Anion (I für Iodid, A für Methantrisulfonat, PHTSO₃ für Phenothiazinylpropansulfonat, AcrSO₃ für Acridionylpropansulfonat, BF₄ für Tetrafluoroborat, SbCl₆ für Hexachloroantimonat).

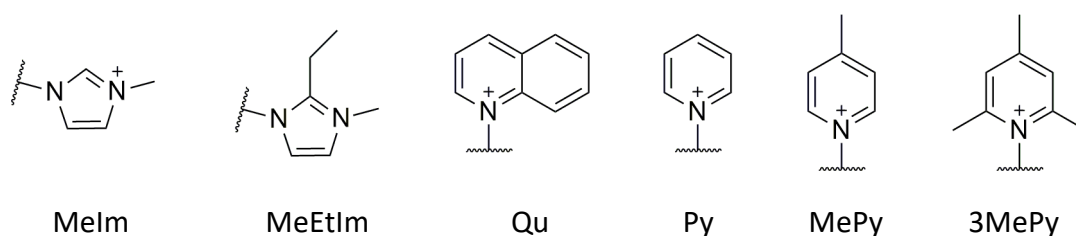


Abb. 1: In der Arbeit verwendete Kationen und ihre verwendeten Abkürzungen für die Materialbezeichnungen.

In dieser Arbeit soll der Phenothiazinbaustein oxidiert werden und dabei wird aus dem Anion PHTSO₃⁻ die Neutralverbindung PHTSO₃ (Verbindung **17**). Das im Material benötigte Anion wird mittels des Oxidationsmittels in das Material gebracht und somit kommt in der Namensbezeichnung des Materials ein Anion hinzu, gezeigt am Beispiel des **SBA-15-Py-PHTSO₃-BF₄**.

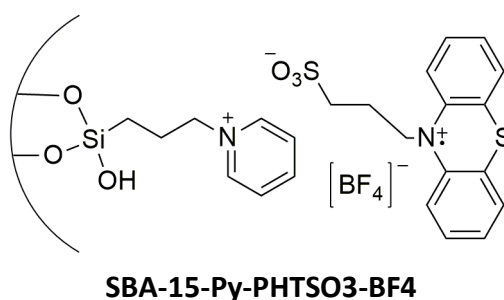


Abb. 2: Materialbeispiel für ein mit oxidiertem Phenothiazinbaustein funktionalisiertes Material mit Tetrafluoroborat als „neues“ Anion und der dazugehörigen Materialbezeichnung.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung

Kurzzusammenfassung

Abstract

Abkürzungsverzeichnis

Übersicht über die in der Arbeit dargestellten Moleküle und Materialien

Bezeichnung der heterogenen, funktionalisierten Materialien

1 Einleitung.....	1
1.1 Mesoporöse Materialien.....	1
1.1.1 Vergleich von SBA-15 mit MCM-41	2
1.1.2 Periodisch strukturierte mesoporöse Organokieselgele (PMO)	4
1.1.3 Vorstellung verschiedener Funktionalisierungsmöglichkeiten	4
1.2 Linkersysteme	12
1.2.1 Imidazol- und Pyridin-basierte Linkersysteme	12
1.3 Funktionale Einheiten	18
1.3.1 Methantrisulfonsäure.....	18
1.3.2 Phenothiazin	20
1.3.3 Acridon.....	26
2 Motivation und Zielsetzung.....	31
3 Ergebnisse und Diskussion	33
3.1 Synthese verschiedener Linkersysteme.....	33
3.1.1 Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme	33
3.1.2 Synthese der pyridinbasierten Linkersysteme	41
3.2 Synthese der Salze für den Ionenaustausch auf dem heterogenen Material	44

3.2.1 <i>N</i> -Phenothiazinylpropansulfonat	44
3.2.2 3,7-Dibrom- <i>N</i> -phenothiazinylpropansulfonat.....	60
3.2.3 9- <i>N</i> -Acridonylpropansulfonat.....	63
3.3. Oxidation der Phenothiazinderivate	72
3.3.1 <i>N</i> -Phenothiazindiylpropansulfonat	72
3.3.2 Diamagnetische Phenothiazinylpropansulfonat-Spezies mit S(IV) und S(VI).....	80
3.3.3 3,7-Dibrom- <i>N</i> -phenothiazindiylpropansulfonat.....	91
3.4. Synthese eines <i>N</i> -Methylphenothiazin-Polymers und dessen Oxidation	94
3.5. Synthese von SBA-15 (24)	98
3.6 Synthese der heterogenen, funktionalisierten Materialien	103
3.6.1 Synthese der iodidhaltigen funktionalisierten Materialien	103
3.6.2 Synthese weiterer mittels Grafting funktionalisierter Materialien.....	112
3.6.3 Synthese mittels Cokondensation funktionalisierten Materials	116
3.7 Ionenaustausch auf den funktionalisierten Materialien	118
3.7.1 Ionenaustausch zu einem Methantrisulfonsäure-funktionalisiertem Material.....	118
3.7.2 Ionenaustausch mit Natrium- <i>N</i> -phenothiazinylpropansulfonat.....	127
3.7.3 Ionenaustausch zu <i>N</i> -Acridonylpropansulfonat-funktionalisiertem Material	136
3.8 Oxidation des Phenothiazinbausteins auf den funktionalisierten Materialien.....	142
3.8.1 Verwendung von Nitrosyltetrafluorborat als Oxidationsmittel	142
3.8.2 Verwendung weiterer Oxidationsmittel (Iod und Antimonpentachlorid)	152
4 Zusammenfassung und Ausblick	161
5 Experimentalteil	167
5.1 Materialien und Arbeitstechniken	167
5.2 Analytische Methoden.....	167
5.3 Synthesevorschriften	171
5.3.1 Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme	172

5.3.2 Synthese der pyridinbasierten Linkersysteme	178
5.3.3 Synthese der Salze zum Anionenaustausch auf den heterogenen Materialien	182
5.3.4 Oxidation der Phenothiazinderivate	189
5.3.5 Synthese eines <i>N</i> -Methylphenothiazin-Polymers (22) und dessen Oxidation (23) .	194
5.3.6 Synthese von SBA-15	196
5.3.7 Synthese der heterogenen, funktionalisierten Materialien	197
5.3.8 Ionenaustausch auf den heterogenen Materialien	205
5.3.9 Oxidation des Phenothiazinbausteins auf dem heterogenen Material	214
6. Literaturverzeichnis	221
7 Anhang	I
7.1 Abbildungsverzeichnis	I
7.2 Schemataverzeichnis	XVI
7.3 Tabellenverzeichnis	XVII
7.4 Übersicht über die nicht in Kap. 3 gezeigten NMR-Spektren	XIX
7.5 Übersicht über die in Kap. 3 nicht gezeigten MAS-NMR-Spektren	XXXVIII
7.6 Übersicht über die gemessenen IR-Spektren	XLII
7.7 Kristallstrukturdaten	LVII
7.7.1 Kristallstrukturdaten von NaPHTSO ₃ (11)	LVIII
7.7.2 Kristallstrukturdaten von PPh ₄ PHTSO ₃ in der Modifikation 1 (12)	LIX
7.7.3 Kristallstrukturdaten von PPh ₄ PHTSO ₃ in der Modifikation 2 (12)	LX
7.7.4 Kristallstrukturdaten von NaAcrSO ₃ (16)	LXI
7.7.5 Kristallstrukturdaten von NaPHTSO ₃ O ₂ (20)	LXII
Danksagung	LXIII
Lebenslauf	LXIV

1 Einleitung

Kieselgele sind uns aus dem Alltag in Form verschiedener Päckchen zur Luftentfeuchtung z. B. in Schuhkartons, in Verpackungen von empfindlichen elektronischen Geräten oder im Auto bekannt. Sie finden darüber hinaus breite Anwendung als Adsorptionsmittel nicht nur von Feuchtigkeit, sondern auch als Säulenmaterial in der Chromatographie.^[2] Außerdem werden Kieselgele verbreitet als Trägermaterialien eingesetzt, unter anderem von Katalysatoren oder Sensoren.^[3–7] Strukturierte Kieselgele werden mittels Sol-Gel- oder Templatsynthese erhalten. Durch Variation der Synthesebedingungen können mikro-, meso- oder makroporöse, amorphe oder kristalline Materialien erhalten werden. Diese unterscheiden sich stark in der Partikelgröße, Porengröße sowie auch in ihren spezifischen Oberflächen.^[4–10] Eine zusätzliche Funktionalisierung kann die Leistungsfähigkeit des Kieselgels für eine spezifische Anwendung verbessern.^[5–8]

1.1 Mesoporöse Materialien

Gemäß IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) werden Mesoporen als Poren mit Durchmessern von 2 bis 50 nm definiert. Poren mit Durchmessern kleiner 2 nm werden als Mikroporen und solche mit Durchmessern größer 50 nm als Makroporen bezeichnet.^[11] Diese unterschiedlich großen Poren zeigen verschiedenes, jeweils charakteristisches Adsorption-Desorptions-Verhalten.^[11–13]

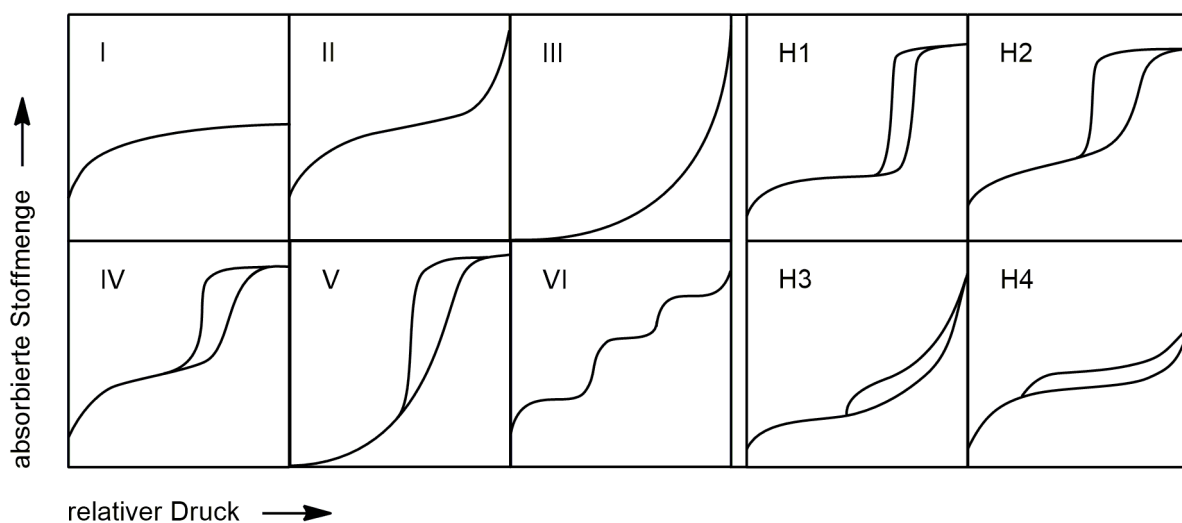


Abb. 3: Nach IUPAC klassifizierte Physisorptionsisotherm-Typen und Hysterese.^[11]

Mesoporöse Materialien zeigen die Physisorptionsisotherme Typ IV mit Hysterese des Typs H1 oder H2 (Abb. 3). Der Verlauf der Isotherme Typ IV entspricht bei niedrigen Relativdrücken

der Typ II-Isotherme, gefolgt von einer ausgeprägten Hysterese bei höheren Relativdrücken. Diese Isotherme ist die Folge der Monolagen- und Mehrlagenadsorption des Adsorbats. Die Hysterese entsteht durch Kapillarkondensation des Adsorbats in den Poren. Durch diese Kondensation entspricht das Adsorptionsverhalten nicht dem anschließenden Desorptionsverhalten des Adsorbats. Die H1-Hysterese wird bei Materialien mit zylindrischen Poren und einer engen Porenradienverteilung oder bei Agglomeraten von annähernd einheitlich kugelförmigen Partikeln beobachtet. Im Gegensatz dazu wird die Hysterese des H2-Typs bei Materialien mit uneinheitlicher Porengröße und für Poren mit verjüngter Porenöffnung erhalten.^[11–13]

1.1.1 Vergleich von SBA-15 mit MCM-41

SBA-15 und MCM-41 sind mesoporöse Kieselgele mit einer 2D-hexagonalen Porenstruktur mit der Ebenengruppe $p6m$. Sie weisen einige Gemeinsamkeiten, aber auch deutliche Unterschiede auf, besonders in ihren Synthesebedingungen und in ihrer hydrothermalen Stabilität.^[14]

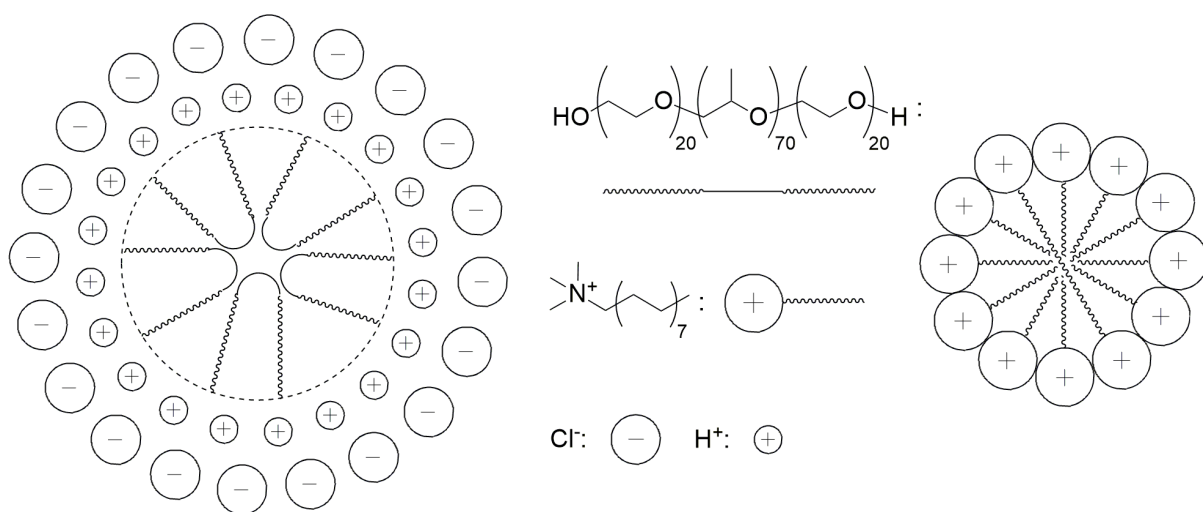


Abb. 4: Mizelle des Triblockpolymers (Pluronic P123) unter salzsauren wässrigen Bedingungen^[17] (links) und Mizelle des Ammoniumkations unter basischen Bedingungen (rechts).^[19]

SBA-15 wurde an der University of Santa Barbara entwickelt und mittels einer sauren Templatsynthese mit Hilfe eines nichtionischen Tensids, eines Triblockcopolymers (z. B. Pluronic P123, Pluronic 25R4 oder Pluronic L121) und einer Silikaquelle, wie z. B. Tetramethoxysilan (TMOS) oder Tetraethoxysilan (TEOS), synthetisiert.^[15] Die Bildung des SBA-15 läuft über einen $\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-$ I^+ -Mechanismus ab, denn es baut sich zunächst um die Mizelle des nichtionischen Tensids eine Schicht der solvatisierten Säure (HX) auf. Um diese lagert sich anschließend die protonierte

Silikaspezies an (Abb. 4, links).^[16,17] An der Peripherie der Mizellen erfolgt die Hydrolyse und Kondensation der Silikaspezies. Anschließend erfolgt die Bildung der hexagonalen Materialstruktur.^[16,18]

MCM-41 wurde in den 1990er Jahren von der Mobil Oil Company entwickelt. Dieses Kieselgel wird, im Gegensatz zum SBA-15, in einer basischen Templatsynthese mit einem Trimethylalkylammoniumsalz (z. B. CTAB, Cetyltrimethylammoniumbromid^[14,20] oder -chlorid^[19]) als Tensid und einer Silikaquelle (z. B. TEOS^[19,20] oder Natriumsilikat^[19,21]) erhalten. Die Synthese läuft über den S^+I^- -Mechanismus ab, da ein kationisches Tensid notwendig ist und unter den basischen Bedingungen eine anionische Silikaspezies vorliegt.^[6] Es bilden sich Mizellen, bei denen die polaren kationischen Gruppen des Templats nach außen und die unpolaren Gruppen nach innen zeigen (Abb. 4, rechts).^[6] Für die Bildung der Materialstruktur gibt es zwei mögliche Flüssigkristall-Templat-Mechanismen.^[6,19,22] Entweder ordnen sich die Mizellen zunächst hexagonal an und anschließend erfolgt ausgehend von der anionischen Silikaspezies die Kondensation,^[23] oder um die einzelnen Mizellenstränge kondensieren die Silikaspezies und anschließend erfolgt die Anordnung zur 2D-hexagonalen Struktur.^[23] Das Templat wird anschließend entweder durch Extraktion und / oder Kalzinierung entfernt.^[14,24,25]

SBA-15 weist zusätzlich zu der 2D-hexagonalen mesoporösen Porenstruktur Mikroporen auf. Einige Poren können miteinander verbunden sein.^[14,24] MCM-41 besitzt im Gegensatz dazu sehr lange geordnete Poren mit einer glatten Oberfläche.^[14] Typischerweise besitzt SBA-15 BET-Oberflächen von 690 – 850 m²/g, Porenradien von 4.6 – 8.9 nm und Wandstärken von 3 – 6 nm.^[15] Im Vergleich dazu zeigt MCM-41 typischerweise größere BET-Oberflächen (≥ 1000 m²/g), kleinere Porenradien (3.5 – 3.8 nm) und eine geringe Wandstärke (ca. 1 nm).^[22] Die geringe Wandstärke ist ein möglicher Grund für die geringe hydrothermale Stabilität.^[16] Diese ist möglicherweise aber auch eine Folge der unvollständigen Kondensation der Silikaspezies während der Materialsynthese, denn *Ryoo et al.* konnten die Stabilität durch Salzzugabe (z. B. Natriumchlorid, Tetranatriummethyldiamintetraacetat) während der Mizellenbildung verbessern.^[21]

Durch leichte Variation der Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit, -temperatur), des Templats und durch Verwendung von Zusätzen (z. B. 1,3,5-Trimethylbenzol oder *n*-Alkane) können die Porenradien stark beeinflusst werden.^[15,16,19,26]

1.1.2 Periodisch strukturierte mesoporöse Organokieselgele (PMO)

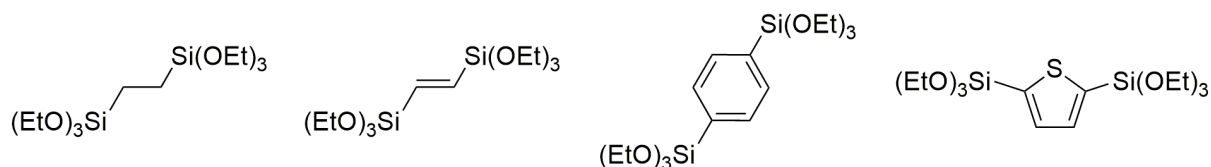


Abb. 5: Beispiele für Organosilikapräkursoren in der PMO-Synthese.^[27]

PMOS können aus Organosilikapräkursoren des Typs $((R'O)_3Si-R-Si(OR')_3)$ (Abb. 5) ebenfalls mittels Templatsynthese erhalten werden. Es ist eine Bandbreite an Templaten, wie auch an pH-Werten des Reaktionsmediums möglich. So können einige funktionelle Gruppen (z. B. Alkenyl-, Aryl-, Thiophenyl-) in das Material eingebracht werden, die die Eigenschaften des Materials (wie Flexibilität, Stabilität, Hydrophilie) prägen. Allerdings müssen die funktionellen Gruppen den Aufbau von 2D- und 3D-geordneten Organokieselgelen erlauben. Es werden Porenradien von bis zu 10 nm erreicht. Bei Zugabe von Additiven (z. B. Benzolderivate oder Cyclohexan) sind in Abhängigkeit des Templats auch deutlich größere Porenradien (bis zu 34 nm) möglich. Es stehen während und nach der PMO-Synthese die gleichen Funktionalisierungsmethoden wie bei den reinen mesoporösen Kieselgelen zur Verfügung, aber auch noch einige weitere. So können z. B. Ethenylen-PMOs bromiert und anschließend in einer Grignard-Reaktion oder S_N2 -Substitution weiter funktionalisiert werden. Phenylen-PMOs können nitriert und anschließend reduziert oder sulfoniert werden.^[6,27,28]

1.1.3 Vorstellung verschiedener Funktionalisierungsmöglichkeiten

Es gibt verschiedene Funktionalisierungsmöglichkeiten von Kieselgelen, die meisten der hier vorgestellten erfolgen nach der Materialsynthese. Soweit möglich werden als Beispiele Arbeiten des *AK Thiel* zitiert, die nicht Imidazol- und Pyridin-basierte Linkersysteme verwenden oder Phenothiazin- bzw. Acridon-haltige heterogene Materialien vorstellen.

1.1.3.1 Adsorption

Materialoberflächen können mittels Adsorption funktionalisiert werden. Diese Funktionalisierung beruht auf physikalischen Kräften und ist somit reversibel. Deshalb kann ein Austrag der entsprechenden Gruppen beobachtet werden und deshalb eignet sich diese Methode nicht zur Funktionalisierung für industrielle Anwendungen.^[29] Diese Funktionalisierungsmethode wird anhand von drei Beispielen vorgestellt.

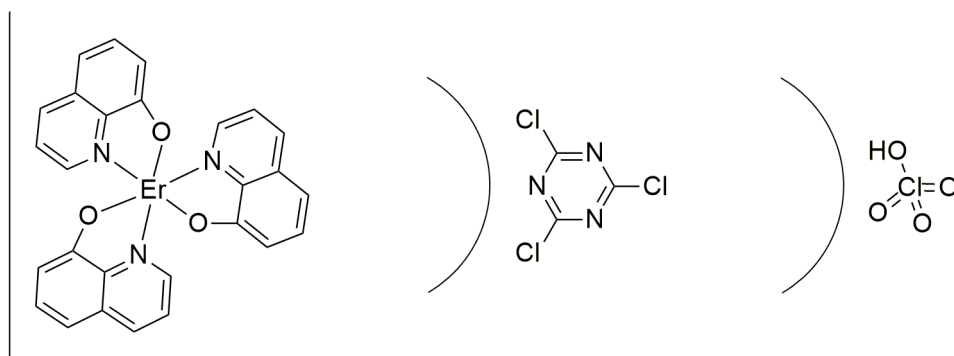


Abb. 6: Beispiele für die Funktionalisierung von Silika mittels Adsorption.^[30–32]

Bae et al. untersuchten einen mesoporösen Silikafilm mit adsorbiertem Tris(8-hydroxychinolin)erbium. Dieser wies eine Oberfläche von $725 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen Porendurchmesser von 2.0 nm auf und zeigte ein Photolumineszenzmaximum bei 1475 nm .^[30] *Tale et al.* testeten auf Silika adsorbiertes 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin als Katalysator in der Hantzsch-Kondensationsreaktion von aromatischen Aldehyden mit Ethylacetoacetat und Ammoniumacetat zum entsprechenden 1,4-Dihydropyridin. Es wurden 10 mol% Katalysator bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel eingesetzt. Dabei wurden bei Reaktionszeiten von 28 min (3-Nitrobenzaldehyd) bis 55 min (Benzaldehyd) gute Ausbeuten (88% bzw. 84%) erzielt.^[31] *Khan et al.* imprägnierten Silikagel mit Perchlorsäure. Dieses Material wurde als Katalysator in der Michael-Addition von Thiolen mit ungesättigten Ketonen, Carbonsäureestern, Nitrilen bzw. Amiden erfolgreich getestet. Dafür wurden 0.5 mol% Katalysator verwendet und die Tests in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 2 bis 20 min konnten sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Die Wiederverwendbarkeit konnte anhand der Umsetzung von Acrylonitril mit Thiophenol über fünf Reaktionszyklen gezeigt werden, auch wenn durch Austrag der adsorbierten Perchlorsäure nach längeren Reaktionszeiten (Zyklus 5: 35 min statt 10 min) Ausbeuteverluste (Zyklus 5: 70% statt 97%) beobachtet wurden.^[32]

1.1.3.2 Grafting

Die Funktionalisierung mittels Grafting erfolgt nach der Materialsynthese. Es können hierfür entsprechende Trialkoxysilane, Trichlorsilane oder Silazane verwendet werden. Diese reagieren mit den freien Silanolgruppen auf der Materialoberfläche.^[6,7] Die Struktur des Grundmaterials bleibt dabei normalerweise erhalten. Je nach Größe und / oder Menge der zum Grafting verwendeten Moleküle kann es zu einer Abnahme der Porosität des Materials kommen. Ein besonderer Nachteil dieser Methode ist die ungleichmäßige Verteilung, da die Moleküle bevorzugt an den Porenöffnungen mit dem Material reagieren und so die Diffusion

von weiteren, zur Funktionalisierung nötigen Molekülen in das Poreninnere erschwert wird. Im ungünstigen Fall kommt es zum Verschluss der Pore.^[6] Es werden als Beispiele drei Arbeiten des AK Thiel vorgestellt.

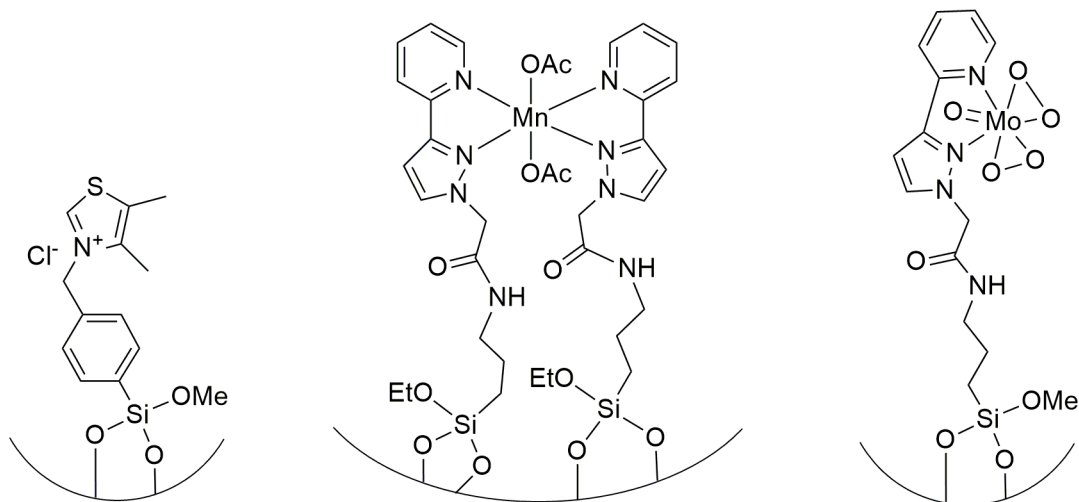


Abb. 7: Beispiele des AK Thiel zu funktionalisierten mesoporösen Materialien mittels Grafting.^[33–36]

Shylesh et al.^[33] und *Zhou et al.*^[34] funktionalisierten Phenyl-, Ethylen-PMO und MCM-41 mit einem *N*-Phenylthiazoliumsalz, dabei wurden BET-Oberfläche von 735 – 897 m²/g, Porenvolumina von 0.71 – 0.87 cm³/g, Porendurchmesser von 2.51 – 2.69 nm und eine Beladung von rund 0.39 mmol/g an Phenylthiazoliumsalz erhalten. Dieses wurde in der Benzoinkondensation unter der Zugabe von 0.66 eq. Triethylamin in siedendem Methanol getestet. Das funktionalisierte Phenyl-PMO zeigte die besten Ausbeuten von 85% nach 24 h, für das funktionalisierte MCM-41 wurden die geringsten Ausbeuten von 62% nach 24 h erhalten. Nach einmaliger Wiederverwendung des Katalysators wurde eine Ausbeute von 73% für das funktionalisierte Phenyl-PMO und nur 18% für das funktionalisierte MCM-41 erzielt.^[33,34] Ebenfalls wurde die Kreuzkupplung von 4-Pyridincarbaldehyd mit *N*-[(4-Methylphenylsulfonyl)(phenyl)methyl]cyclohexancarboxamid bei 35 °C in Dichlormethan unter der Verwendung von 7 mol% Katalysator und 5 eq. Triethylamin getestet. Hier lieferten die verschiedenen Materialien nahezu vergleichbare Ausbeuten von 82-91%.^[33,34] Nach einmaliger Wiederverwendung des funktionalisierten MCM-41 konnte nach 24 h eine Ausbeute von 71% erhalten werden, somit waren diese Reaktionsbedingungen schonender für den Katalysator als die der Benzoinkondensation.^[34] *Tang et al.* funktionalisierten SBA-15 mittels Grafting mit einem Manganpyrazolylpyridinkomplex und testeten das funktionalisierte Material in der Epoxidierung von verschiedenen Alkenen. Das Material wies eine BET-

Oberfläche von $629 \text{ m}^2/\text{g}$, ein Porenvolumen von $1.04 \text{ cm}^3/\text{g}$, einen mittleren Porendurchmesser von 6.4 nm und eine Beladung des Mangankomplexes von 0.14 mmol/g auf. Dieses Material lieferte in der Epoxidierung von Styrol mit *m*-Chlorperbenzoesäure eine Wechselzahl (TOF) von 612 h^{-1} und eine Selektivität von 96% an Styroloxid nach 30 min bei einer Reaktionstemperatur von 0°C . Die Verwendung von 30%iger Wasserstoffperoxidlösung führte nach 24 h bei 25°C zu keiner Umsetzung des Styrols. Erst nach Zugabe von Imidazol und Natriumhydrogencarbonat konnten unter den zuvor gewählten Bedingungen ein sehr guter Umsatz (96%) und eine hohe Selektivität (96%) zum Styroloxid erreicht werden. Bei den getesteten Alkenen konnten gut bis sehr gute Umsätze ($66 - >99\%$) und hohe bis sehr hohe Selektivitäten ($78 - >99\%$) erzielt werden. Das Material konnte als Katalysator sehr gut wiederverwendet werden und zeigte nach sechs Zyklen immer noch einen Umsatz von 90% an 1-Octen (Zyklus 1: 91% Umsatz). Dies war möglich, da kein Austrag an Mangankomplexen aus dem Material beobachtet wurde.^[35] Shylesh *et al.* funktionalisierten mittels Grafting verschiedene mesoporöse Materialien (Phenylen-, Ethylen-PMO, MCM-41) mit einem Oxodiperoxomolybdänkomplex, dabei wiesen diese BET-Oberflächen von $613 - 634 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlere Porenradien von 2.40 und 2.50 nm und eine Beladung des Molybdänkomplexes von ca. 0.4 mmol/g auf. Diese Materialien wurden in der Epoxidierung von Cycloocten getestet. Dabei zeigte sich, dass das funktionalisierte Phenylen-PMO eine deutlich höhere Aktivität gegenüber den anderen beiden Materialien bei 60°C für 6 h in Chloroform unter Verwendung von 70%igem t -Butylhydroperoxid in Wasser oder 30%iger Wasserperoxid-Lösung aufwies. Es wurde bei all diesen Materialien kein Austrag des Molybdänkomplexes beobachtet. Bei der Verwendung von 1 mol% des funktionalisierten Phenylen-PMO wurden gute bis sehr gute Ausbeuten bei der Epoxidierung verschiedener Alkene mit t -Butylhydroperoxid und mäßige bis gute Ausbeuten mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel erhalten.^[36]

1.1.2.3 Cokondensation

Die Funktionalisierung erfolgt während der Materialsynthese durch Cokondensation eines Tetraalkoxysilans (TEOS oder TMOS) mit einem terminalfunktionalisierten Organotrialkoxysilan in Gegenwart eines strukturgebenden Reagenzes. So können keine Poren blockiert werden und die Verteilung der organischen Reste ist im Material homogener im Vergleich zur Funktionalisierung mittels Grafting. Allerdings nimmt der Grad der Strukturordnung mit zunehmender Konzentration des Alkoxysilans bis zu einer völlig ungeordneten Struktur ab. Die Verwendung von größeren organischen Resten kann die Ausbildung der geordneten Material-

struktur aufgrund von starken Wechselwirkungen mit dem strukturgebenden Reagenz stark beeinträchtigen. Die Homokondensation kann aufgrund von deutlich unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsraten des Tetra- und Organotrialkoxysilans ebenfalls ein Problem darstellen, denn so kommt es nicht zu einer homogenen Verteilung der organischen Gruppen. Einen großen Nachteil stellt die anschließende Entfernung des Templats dar, denn dieses kann in den meisten Fällen nur durch Extraktion entfernt werden, wobei die eingeführten Gruppen nicht zersetzt werden dürfen.^[6,14] Auch diese Möglichkeit der Funktionalisierung wird anhand von Arbeiten des AK Thiel vorgestellt.

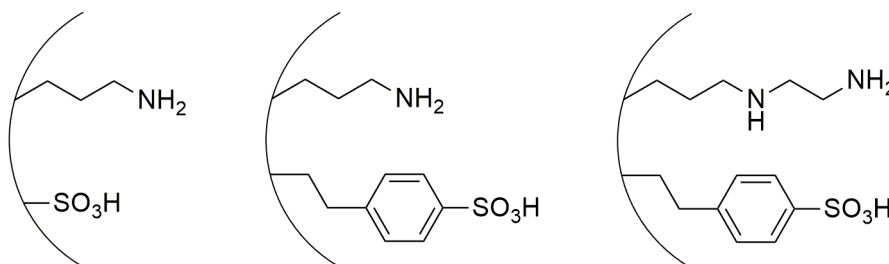


Abb. 8: Bifunktionalisiertes PMO (links) und bifunktionalisierte mesoporöse Kieselgele (Mitte, rechts).^[37,38]

Shylesh *et al.* synthetisierten mittels Cokondensation ein bifunktionalisiertes PMO und Kieselgele (Abb. 8).^[37,38] Für das bifunktionale PMO setzten sie 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan in Gegenwart von CTAB zu einem Phenylen-PMO um. Im Anschluss wurden die Aminogruppen mit der Boc-Schutzgruppe (*tert*-Butoxycarbonyl-) geschützt, um das Phenylengerüst im nächsten Schritt zu sulfonieren. Im letzten Schritt wurde die Schutzgruppe entfernt. So wurde ein bifunktionales Material erhalten. Die einzelnen Reaktionsschritte konnten mittels ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren und die Sulfonsäuregruppen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden.^[37] Die bifunktionalen Kieselgele wurden ausgehend von einer templatgestützten Umsetzung von TEOS, einem Aminotrialkoxysilan und 2-(4-Chlorsulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilan und mit anschließender salzsaurer Extraktion synthetisiert.^[38] Die Materialien zeigten BET-Oberflächen von 523, 673 und 768 m^2/g (diamino-, aminofunktionalisiertes Kieselgel, PMO) und vergleichbare mittlere Porendurchmesser (2.24, 2.27 und 2.42 nm). Es wurden Beladungen für das bifunktionalisierte PMO an Amino- von 1.79 mmol/g und an Sulfonsäuregruppen von 1.10 mmol/g erhalten. Die bifunktionalisierten Kieselgele wiesen Beladungen der funktionellen Einheiten von 0.76 (amino-) bzw. 0.69 mmol/g (diaminofunktionalisierte Material) und ein Säure-Basen-Verhältnis von annähernd 1:2 auf.^[37,38] Die Materialien wurden als bifunktionale Katalysatoren in der Umsetzung von Benzaldehyddimethylacetal zu 2-Nitrovinylbenzol getestet. Der

erste Reaktionsschritt ist die säurekatalysierte Entschützung des Acetals gefolgt von der basenkatalysierten Nitroaldolreaktion. Es wurde in Nitromethan nach 20 h bei 90 °C ein quantitativer Umsatz und eine Ausbeute an 2-Nitrovinylbenzol von 97.5% unter Verwendung des bifunktionalen PMO erhalten. Seine Vorstufen zeigten keinen Umsatz zum gewünschten Produkt. Das Boc-geschützte PMO lieferte quantitativ das Zwischenprodukt Benzaldehyd. Über drei Reaktionszyklen wurde kein Aktivitätsverlust und kein Austrag der funktionellen Einheiten in die Reaktionslösung beobachtet.^[37] Unter der Verwendung des diaminobifunktionalisierten Kieselgels wurde nach 5 h bei 90 °C ein Umsatz von 98% bei einer Ausbeute an 2-Nitrovinylbenzol von 95% erzielt. Bei Raumtemperatur wurde ein mäßiger Umsatz (34%) beobachtet, und nur Benzaldehyd wurde quantitativ erhalten. Das aminobifunktionale Material zeigte einen mäßigen Umsatz (55%) bei 90 °C nach 5 h, eine gute Ausbeute (68%) an Nitrovinylbenzaldehyd und eine mäßige Ausbeute (32%) an Benzaldehyd.^[38] Die bifunktionalen Kieselgele wurden in der Nitroaldolreaktion von *p*-Hydroxybenzaldehyd mit Nitromethan getestet. Die Säure sollte hierbei mittels Wasserstoffbrückenbindungen zum Carbonylsauerstoff des Substrats dieses aktivieren. Das bifunktionale Material mit Diaminogruppen lieferte nach 6 h bei 90 °C eine Ausbeute von 96% und das Material mit den primären Aminogruppen unter gleichen Bedingungen eine Ausbeute von 60%. Kontrollexperimente zeigten, dass das nur saure Kieselgel keine Ausbeute und das nur basische Material in mäßigen Ausbeuten (33 bzw. 44%) das gewünschte Produkt lieferten. Die Kombination des sauren mit diaminofunktionalisiertem Kieselgel erzielte eine Ausbeute von 54%. Verschiedene Benzaldehydderivate wurden mit Nitromethan unter Verwendung des diaminobifunktionalen Materials als Katalysator in sehr guten Ausbeuten umgesetzt. *p*-Nitro- und *p*-Chlorbenzaldehyd lieferten allerdings nicht nur Nitrovinylbenzaldehyd sondern auch Nitroalkohol im Verhältnis von 32:68 bzw. 67:33. *p*-Carboxy- und *o*-Hydroxybenzaldehyde zeigten hingegen keinen Umsatz.^[38]

1.1.3.4 Postfunktionalisierung

Nach der Funktionalisierung mittels Cokondensation oder Grafting erfolgt eine weitere Funktionalisierung, meist mit einer für die Anwendung des Materials ausschlaggebenden Komponente. Dies wird z. B. durch Ionenaustausch und / oder Koordination eines Metallzentrums oder eines Komplexes an die zuvor eingeführte Funktionalisierung ermöglicht. Verschiedene Arbeiten des AK Thiel liefern hierfür Beispiele.

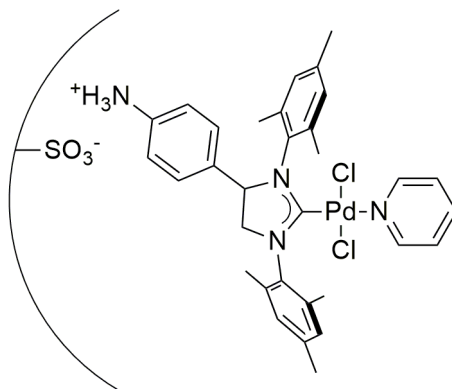


Abb. 9: Beispiel für ein Palladiumcarbenkomplex-haltiges Phenylene-PMO, das durch Ionenaustausch erhalten wurde.^[39]

Rajabi et al. setzten sulfoniertes Phenylene-PMO mit einem Palladiumcarbenkomplex zu dem in Abb. 9 gezeigten Material um. Dieses Material wies eine BET-Oberfläche von 766 m²/g, ein Porenvolumen von 0.86 cm³/g, einen mittleren Porendurchmesser von 2.65 nm und eine Palladiumbeladung von 0.25 mmol/g auf. Es wurde in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Phenylboronsäure getestet. Die besten Ergebnisse wurden mit Kaliumcarbonat und *iso*-Propanol erhalten und auf die Reaktionsparameter 80 °C und 10 h optimiert. Dieses System lieferte für Arylchloride mit elektronenziehenden Substituenten quantitative Ausbeuten und für deaktivierte Substrate Ausbeuten von mindestens 90%. Das Material zeigte keinen Austrag von Palladium in die Reaktionslösung und eine sehr gute Wiederverwendbarkeit über 6 Reaktionszyklen.^[39]

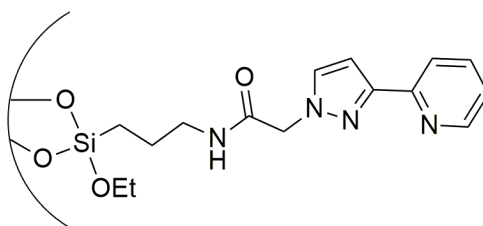


Abb. 10: Funktionalisierte Kieselgele als Vorstufen für ein Mangan- bzw. Molybdänkomplex-haltige Materialien.^[35,40,41]

Tang et al. funktionalisierten SBA-15 zunächst mittels Grafting mit einem Pyrazolylpyridin und setzten dieses Material mit Manganacetat um, so wurden Manganpyrazolylpyridinkomplexe heterogenisiert. Dieses Material wurde mit dem mittels Grafting des Manganbispyrazolylpyridinkomplex funktionalisierten Material (siehe Beispiel Kap. 1.1.3.2) verglichen. Das nachträglich funktionalisierte Material besaß die folgenden Parameter: BET-Oberfläche von 702 m²/g, Porenvolumen von 1.16 cm³/g, mittlerer Porendurchmesser von 6.3 nm, Manganbeladung von 0.14 mmol/g und Ligandbeladung von 0.20 mmol/g. So lag das Verhältnis vom Liganden zu Mangan nicht ideal bei 2:1 und daher wurden Bis- und Mono-Pyrazolylpyridin-

komplexe auf der Oberfläche gebildet. Dieses Material zeigte in der Epoxidierung von Styrol mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu Styroloxid eine vergleichbare Selektivität von 94% und etwas kleinere TOF von 583 h^{-1} (612 h^{-1}). Bei den getesteten Alkenen konnten mäßige bis sehr gute Umsätze (54 – >99%) und hohe bis sehr hohe Selektivitäten (71 – >99%) erzielt werden. So sind die Umsätze etwas schlechter als die bei dem Material mit dem gegrifteten Mangan-komplex. Es wurde ein Austrag an Manganspezies aus dem Material festgestellt und bei dem Test auf Wiederverwendbarkeit wurde einen Einbruch im Umsatz an 1-Octen von 85% (Zyklus 1) zu 72% (Zyklus 6) beobachtet.^[35] *Jia et al.* verwendeten das gleiche Pyrazolylpyridin-Derivat und funktionalisierten mit diesem mittels Grafting mesoporöse Kieselgele (MCM-41 und aluminiumhaltiges MCM-41) (Abb. 10). Anschließend wurden diese mit einem Oxodiperoxomolybdän-Präkursor umgesetzt, um so auf der Materialoberfläche Molybdän-oxodiperoxopyrazolylpyridinkomplexe zu erhalten (analog zu Kap. 1.1.3.2). Es folgte die Silylierung der freien Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, um so die Materialoberfläche hydrophober zu gestalten. Diese Materialien wurden mittels ^{13}C - und ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht und enthielten 3.3 wt% Molybdän. Die molybdänhaltigen Materialien wurden in der Epoxidierung von Cycloocten mit t -Butylhydroperoxid bei 61°C getestet. Sie lieferten alle eine hohe Aktivität und sehr hohe Selektivität von nahezu 100%. Die nachträglich silylierten molybdänhaltigen Materialien zeigten eine höhere Reaktionsrate und eine bessere Wiederverwendbarkeit gegenüber den nicht silylierten molybdänhaltigen Materialien.^[40,41] *Jia et al.* setzten das Pyrazolylpyridin-Derivat ebenfalls in der Cokondensation mit TEOS zu Kieselgelen bzw. unter Verwendung von CTAB und Ethylamin zu MCM-41-analogen mesoporösen Kieselgelen um.^[42,43] Die MCM-41-analogen Kieselgele zeigten BET-Oberflächen von $906 - 972 \text{ m}^2/\text{g}$, Porenvolumina von $0.66 - 0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$, mittlere Porendurchmesser von $2.5 - 2.9 \text{ nm}$ und eine Ligandbeladung von $0.26 - 0.78 \text{ mmol/g}$.^[42] Im Gegensatz dazu wiesen die ohne Templat synthetisierten Kieselgele nur geringe Oberflächen ($138 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $43 \text{ m}^2/\text{g}$) und breite Porenradienverteilungen ($10 - 30 \text{ nm}$ bzw. $10 - 150 \text{ nm}$), aber größere Ligandbeladungen (1.59 mmol/g bzw. 1.68 mmol/g) auf.^[43] Diese Materialien wurden ebenfalls mit einem Oxodiperoxomolybdän-Präkursor umgesetzt und wiesen Molybdänbeladungen von 2.1 bis 6.7 wt% auf. Alle molybdänhaltigen Materialien wurden in der Epoxidierung von Cycloocten in Chloroform bei 61°C getestet und zeigten eine Selektivität von 100%.^[42,43] Die MCM-41-analogen Materialien lieferten TON (Umsatzzahl) von 71 bis 120 h^{-1} .^[42] Das Material mit der geringsten Oberfläche wies einen starken Austrag an Molybdänspezies in die Reaktions-

lösung auf. Dies ließ sich durch die nicht vollständige Koordination, sondern auch durch teilweise Adsorption der Molybdänspezies erklären. Die Desorption erfolgte offenbar nicht bei der Aufarbeitung des synthetisierten molybdän-haltigen Materials in siedendem Chloroform sondern erst unter den Reaktionsbedingungen der Epoxidierung.^[43] Alle anderen Materialien zeigten keinen Austrag von Molybdänspezies und so konnte von einer vollständigen Komplexierung ausgegangen werden.^[42,43]

1.2 Linkersysteme

Zur Funktionalisierung der heterogenen Materialoberfläche können verschiedene Alkoxysilane, wie schon in Kap. 1.1.3 ersichtlich, als Linkersysteme verwendet werden. Diese verändern die Oberflächeneigenschaften des Grundmaterials. Die Oberfläche kann mit katalytischen Zentren (z. B. basische, saure oder chirale Zentren) funktionalisiert werden.^[6,44,45] Es können aber auch weitere Moleküle oder Ionen an die Oberfläche gebunden und so zum Beispiel emulgierte organische Verunreinigungen aus Wasser^[7] oder verschiedene Schwermetallionen entfernt werden.^[6,7] Über verschiedene Alkoxysilane können aber auch makroskopische Eigenschaften des Materials modifiziert werden.^[7]

1.2.1 Imidazol- und Pyridin-basierte Linkersysteme

In dieser Arbeit werden Imidazol- und Pyridin-basierte Linkersysteme verwendet und in diesem Kapitel wird ein Überblick über deren Verwendung gegeben.

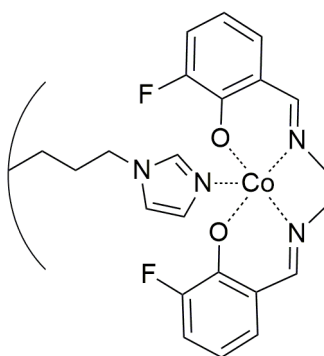


Abb. 11: Immobilisierter Kobalt-Salen-Komplex zur Sauerstoffadsorption.^[46]

Corriu et al. funktionalisierten SBA-15 mit Trimethoxysilylpropylimidazol mittels Grafting, aber zum Vergleich erfolgte die Funktionalisierung auch in der Cokondensation. Das durch Cokondensation funktionalisierte Material weist eine ungeordnete Porenstruktur mit deutlicher kleinerer Porengröße von 2.5 nm gegenüber dem mittels Grafting funktionalisierten Material auf (9.5 nm), aber es konnte eine größere Beladung an Imidazoleinheiten mit

2.2 mmol/g im Vergleich zu 1.4 mmol/g erhalten werden. An die Imidazoleinheiten wurden fluoridierte Kobalt-Salen-Komplexe koordiniert (Abb. 11), dabei spielte die Porengröße keine entscheidende Rolle für die Kobaltkonzentration im Material. Das Kobalt-haltige Material wurde zur Adsorption von Sauerstoff getestet. Nur das durch Cokondensation mit Imidazoliumeinheiten funktionalisierte Material zeigte dabei eine signifikante Sauerstoffadsorption.^[46]

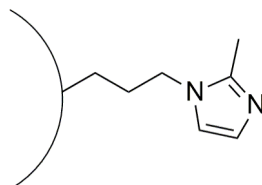


Abb. 12: Präkursor für ionisch verknüpfte Silikananopartikel.^[47]

Kronstein *et al.* verknüpften verschiedene Imidazolderivat-funktionalisierte Silikananopartikel (Abb. 12) über aromatische Dichloro-Linkermoleküle zu ionisch vernetzten Nanopartikeln. Die photochemischen Eigenschaften dieser funktionalisierten Materialien wurden untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Variation der Linkermoleküle einen größeren Einfluss als die der eingesetzten Imidazolderivate hat.^[47]

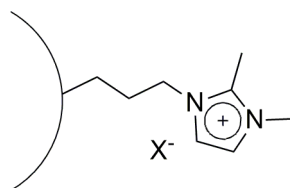


Abb. 13: Katalysator für die Acylierung von Sulfonamiden; X: BF_4^- , $[\text{NTf}_2]^-$.^[48]

In der Arbeit von Paun *et al.* wurde das Chlorid des Dimethylimidazolium-Derivats gegen Tetrafluoroborat (BF_4^-) bzw. Bis(trifluormethan)sulfonyl)imid ($[\text{NTf}_2]^-$) getauscht. Die erhaltenen Derivate wurden auf verschiedene Silikaoberflächen kondensiert. Die funktionalisierten Materialien wurden als Katalysator in der Acylierung von Sulfonamiden mit Essigsäure erfolgreich getestet.^[48]



Abb. 14: Präkursor zur Fixierung von Palladiumnanopartikeln im PMO.^[49]

Wang *et al.* alkylierten die beiden Stickstoffatome des Imidazols in einer Zweistufensynthese mit Propyltrimethoxysilan zum Bis(alkoxysilyl)imidazoliumiodid (Abb. 14). Dieses wurde mit TEOS als Präkursor in der PMO-Synthese verwendet. Das erhaltene Material weist eine wenig geordnete Porenstruktur auf. An die Imidazoliumkationen konnten Palladiumnanopartikel

fixiert werden. Das Material wurde erfolgreich als Katalysator in verschiedenen Hydrierreaktionen mit elementarem Wasserstoff getestet.^[49]

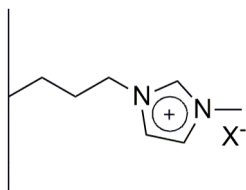


Abb. 15: Graphenoxid-geträgerte Katalysatoren mit X^- : I^- ,^[50] $SnCl_5^-$.^[51]

Zhu et al. funktionalisierten Graphenoxid mit Methylimidazolium- bzw. mit Pyridiniumiodid-Derivaten und untersuchten die Cycloaddition von Kohlenstoffdioxid mit Epoxypropan zu Propylencarbonat. Dabei konnte mit der Zunahme der Nukleophilie der Anionen eine höhere katalytische Aktivität des Imidazolium-haltigen Materials beobachtet werden. So lieferte das Iodid-haltige Material eine Umsetzung des Epoxypropans von 92% im Gegensatz zum Acetat-haltigen Material mit 25%.^[50] *Xing et al.* verwendeten ebenfalls Methylimidazol-funktionalisiertes Graphenoxid um Chlorostannat auf der Oberfläche zu immobilisieren. So wurden Lewis-saure Zentren zusätzlich zu den sich auf dem Graphenoxid befindenden Brønsted-sauren Carbonsäureresten auf die Oberfläche gebracht. Durch diese Kombination stellt das Material einen sehr guten Katalysator für die Bayer-Villiger-Oxidation von Ketonen mit Wasserstoffperoxid (30 wt%) in Wasser dar. Die Lewis-saure ionische Flüssigkeit aus Methylimidazoliumchlorid und Zinntetrachlorid (1:1) lieferte mäßige Ausbeuten (44%) bei der selektiven Oxidation von Cyclohexanon zum entsprechenden Lacton. Durch die Immobilisierung und Kombination mit den Brønsted-sauren Zentren auf dem Trägermaterial zeigte diese Reaktion eine sehr gute Ausbeute (91%). Im Gegensatz dazu liefert die heterogenisierte Lewis-Säure auf dem zuvor mit Ascorbinsäure reduzierten und somit Carbonsäure-freien Graphenoxid in dieser Reaktion ebenfalls nur eine mäßige Ausbeute (54%). Es konnte in der Reaktionslösung keine Zinnspezies mittels Atomabsorptions-Spektrometrie bestimmt werden.^[51]

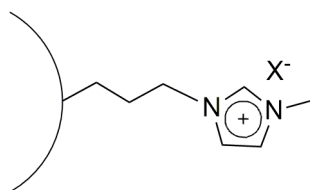


Abb. 16: Funktionalisiertes Kieselgel als Katalysator mit X^- : $PdCl_4^-$,^[52] HSO_4^- ,^[53] $FeCl_4^-$,^[54] und als stationäre Phase in der HPLC zur Auftrennung von Anionen, X^- : Cl^- ,^[55] Br^- .^[56]

Han et al.^[52] und *Rostamnia et al.*^[53] testeten in verschiedenen Katalysen Methylimidazolium-funktionalisiertes SBA-15 mit katalytisch aktiven Anionen. *Han et al.* verwendete Tetrachloropalladat als Anion und untersuchte das erhaltene Material in der Suzuki-Kreuzkupplung. Die besten Ergebnisse konnten in Wasser-Ethanol-Lösungen mit Kaliumcarbonat als Base erzielt werden. Es konnte eine große Bandbreite an Arylbromiden mit Arylboronsäuren mit sehr guten Ausbeuten von 87 bis 99% bei Raumtemperatur umgesetzt werden. Die Umsetzungen von Dibrombenzol-Derivaten und 2,6-Dibrompyridin mit Arylboronsäuren lieferten selektiv die disubstituierten Produkte, ebenfalls in sehr guten Ausbeuten. Es wurde im Gegensatz zur Verwendung von Palladium-haltigem, nicht weiter funktionalisiertem SBA-15 ein geringer Austrag des Palladiums vom Trägermaterial während der Reaktion beobachtet.^[52] *Rostamnia et al.* erhielten durch das Hydrogensulfonat ein Brønsted-saures Material. Dieses wurde in einer Knoevenagel-Michael-Zyklisierung als Katalysator zur Synthese von Tetrahydro-4*H*-chromenen und Polyhydrochinolinen getestet. Dabei erwiesen sich eine Reaktionstemperatur von 45°C und Einsatz von 2 mol% Katalysator in Wasser als die geeigneten Parameter. Bei den verschiedenen Tetrahydro-4*H*-chromenen wurden sehr gute Ausbeuten (> 85%) bei Reaktionszeiten von maximal 4 h und für die Polyhydrochinoline ebenfalls sehr gute Ausbeuten (> 88%) bei Reaktionszeiten von maximal 3 h erzielt. Der Katalysator zeigte eine gute Wiederverwendbarkeit, denn erst nach sieben Einsatzzyklen trat ein Aktivitätsverlust auf.^[53] *Wang et al.* testeten in der Friedel-Crafts-Alkylierung Chloroferrat-haltiges Imidazolium-funktionalisiertes MCM-41. Dabei zeigte sich, dass mindestens ein Verhältnis von Imidazoliumionen zu Eisentrichlorid von 1:1.5 für eine vollständige Umsetzung des Benzylchlorids mit Benzol nötig war, da so die aktive Eisenspezies $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$ ausgebildet werden kann. Es wurde selektiv Diphenylmethan gebildet. Es wurde, wie erwartet, eine verringerte Ausbeute bei der Verwendung von Chlorbenzol beobachtet. Das Imidazol-haltige Material zeigte eine bessere Wiederverwendbarkeit gegenüber dem allein mit Eisentrichlorid funktionalisierten MCM-41.^[54]

Qiu et al. und *Wang et al.* funktionalisierten Kieselgele mit Methylimidazoliumkationen. Diese wurden auf ihre Anwendung als stationäre Phasen in der HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) unter „reversed-phase“-Bedingungen und bei Verwendung von Phosphatpuffern getestet.^[55,56] *Qiu et al.* konnten verschiedene anorganische Ionen bei einem pH-Wert von 4.6 auftrennen. Sie zeigten, dass die untersuchten organischen Anionen bei höheren pH-Werten zwischen 5.5 und 6.6 aufgetrennt werden konnten.^[55] *Wang et al.* testeten das

Kieselgel in der Auftrennung von aromatischen Carbonsäuren. Dabei zeigte sich, dass das beste Ergebnis bei einem pH-Wert von 4.2 erzielt wurde.^[56]

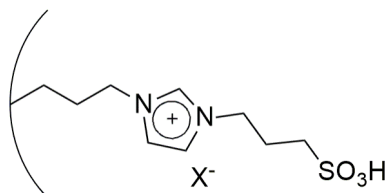


Abb. 17: Katalytisch aktives Brønsted-saures Reaktionszentrum, X^- : HSO_4^- ,^[57–59] $[\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^-$,^[60] AlCl_4^- .^[61]

Miao et al. und *Safaei et al.* verwendeten das in Abb. 17 gezeigte aktive Zentrum mit Hydrogensulfat als Anion. *Miao et al.* testeten das erhaltene Material erfolgreich in der Acetalisierung von Aldehyden mit Diolen.^[57] *Safaei et al.* verwendeten das Material erfolgreich als Brønsted-sauren Katalysator in der lösungsmittelfreien Synthese von Indazolphthalazintrien.^[58] *Sheng et al.* setzten das zwitterionisch funktionalisierte SBA-15 mit Wolframposphorsäure zum katalytisch aktiven Material unter Erhalt der mesoporösen Struktur um. Dieses Material wurde in der Alkylierung von *o*-Xylol mit Styrol erfolgreich eingesetzt.^[60] *Zhang et al.* synthetisierten Eisen(III)oxid-haltiges SBA-15 unter Ausbildung der mesoporösen 2D-hexagonalen Struktur durch Zugabe von Eisen(III)nitrat während der SBA-15-Synthese. Dieses wurde mit den in Abb. 17 gezeigten aktiven Zentren mit Hydrogensulfat (HSO_4^-) als Anion funktionalisiert. Dieses Material weist Lewis- und Brønsted-saure Zentren auf und wurde in der Veresterung von Ölsäure eingesetzt. Dabei zeigte es eine höhere Aktivität als das nur Brønsted-saure Material.^[59] *Wu et al.* verwendeten das in Abb. 17 gezeigte aktive Zentrum mit Chloroaluminat (AlCl_4^-) als Gegenion durch die Umsetzung des zwitterionischen Alkoxysilans mit Salzsäure und Aluminiumchlorid. Das Produkt wurde auf mit Aluminiumoxid beschichtetes Eisenoxid kondensiert. Dieses ebenfalls mit Lewis- und Brønsted-sauren Zentren funktionalisierte Material wurde in der Umsetzung von Xylose zu Furfural unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel getestet.^[61]

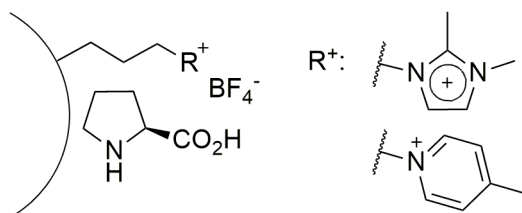


Abb. 18: Katalytische aktive Zentren der Adolkondensation von Aceton mit verschiedenen Aldehyden.^[62]

Gruttadauria et al. verwendeten unter anderem 2,3-Dimethylimidazolium- bzw. 4-Methylpyridinium-funktionalisiertes Kieselgel. Dieses wurde mit *L*-Prolin als katalytisch aktives

Zentrum zur Adolkondensation von Aceton mit verschiedenen Aldehyden verwendet. Es zeigte sich, dass bei der Verwendung von Tetrafluoroborat als Gegenion ein vergleichbarer Enantiomerenüberschuss aber geringe Ausbeuten in der Reaktion von Aceton mit Benzaldehyd gegenüber den homogenen Systemen erzielt wurden. Des Weiteren war eine π - π -Wechselwirkung zwischen Linkersystem und der Carbonylgruppe des Prolins für eine erfolgreiche Katalyse notwendig. Die zusätzliche Verwendung der entsprechenden ionischen Flüssigkeit zeigte keinen Einfluss auf den Enantiomerenüberschuss. Die Imidazolium-haltigen Materialien konnten erfolgreich als Katalysatoren regeneriert werden.^[62]

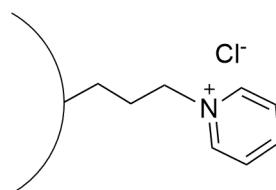


Abb. 19: Präkursor für verschiedene katalytisch aktive Reaktionszentren.^[63–65]

Wang *et al.* verwendeten Pyridinium-funktionalisiertes SBA-15 zur Heterogenisierung von verschiedenen Kupferhalogeniden. Diese kupferhaltigen Materialien wurden in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat getestet. Dabei stellte sich das Kupfer(II)bromid-haltige Material als geeigneterer Katalysator im Vergleich zu den Kupfer(I)-chlorid- und Kupfer(II)chlorid-haltigen Materialien heraus, denn es lieferte eine Umsetzung des Methanols von 17% bei einer Selektivität von 98% zu Dimethylcarbonat. Es wurde allerdings ein deutlicher Aktivitätsverlust bei Wiederverwendung durch Austrag der Kupferionen und der Pyridiniumzentren aus dem Material beobachtet.^[63] Tarkhanova *et al.* untersuchten unter anderem die kupferkatalysierte oxidative Thiolkupplung. Dafür wurden Kupfer(II)ionen auf Pyridinium-, Imidazolium- bzw. Triethylammonium-haltigen Kieselgelen heterogenisiert. In der Testreaktion lieferte das pyridiniumhaltige Kieselgel die höchste Aktivität.^[64] Estakhri *et al.* funktionalisierten mit Kieselgel beschichtete Eisenoxidnanopartikel mit Pyridiniumchloro-aluminat. Das erhaltene Material wurde als Katalysator in der lösungsmittelfreien Synthese von Dihydropyrano[3,2b]chromendionen getestet. Die optimalen Reaktionsparameter lagen bei einer Katalysatormenge von 10 mol% und 110°C. Es konnte eine große Bandbreite an aromatischen Aldehyden bei sehr guten Produktausbeuten eingesetzt werden. Der Katalysator zeigte aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften eine gute Abtrennbarkeit und nahezu keinen Aktivitätsverlust bei Wiederverwendung.^[65]

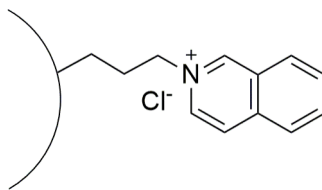


Abb. 20: Benzo[b]pyridiniumchlorid-funktionalisiertes Kieselgel, geeignet als stationäre Phase für HPLC^[66] und als Adsorptionsmittel von Salicylsäure, Ferulasäure und Kaffeesäure.^[67]

Sun et al. untersuchten das Potential von Benzo[b]pyridiniumchlorid-funktionalisiertem Kieselgel als stationäre Phase für HPLC. Dabei konnten gute Ergebnisse bei der Auftrennung verschiedener polycyclischer Kohlenwasserstoffe im Methanol-Wasser-Gemisch (95:5) erzielt werden. Ebenfalls wurden gute Auftrennungen von Gemischen aus Phthalaten und Parabenen mit Retentionszeiten unter 9 min im Hexan-Ethanol-Gemisch (80:20) erhalten.^[66]

Du et al. synthetisierten Benzo[b]pyridinium- bzw. Methylimidazolium-funktionalisierte Kieselgele mit Chlorid, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat als Anion. Sie untersuchten deren Adsorptionseigenschaften in Bezug auf Salicylsäure, Ferulasäure und Kaffeesäure. Dabei lieferte das Benzo[b]pyridiniumchlorid-funktionalisierte Kieselgel das beste Ergebnis bei einem Feststoff-Lösung-Verhältnis von 2:50, einer Konzentration von 1 mg/ml in Wasser und einem pH-Wert zwischen 1 und 3. Mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch (70:30) konnten die Säuren anschließend nahezu vollständig vom Material entfernt werden.^[67]

1.3 Funktionale Einheiten

In diesem Kapitel werden die funktionalen Gruppen der in dieser Arbeit eingesetzten Sulfonate an Hand ihrer Säure bzw. einfachsten Vertreter wie *N*-Methylphenothiazin und *N*-Methylacridon vorgestellt. Es wird die bekannte Literatur besonders in Bezug auf ihre Verwendung und auf die Heterogenisierung ihrer Derivate exemplarisch vorgestellt.

1.3.1 Methantrisulfonsäure

Methantrisulfonsäure (H_3A) ist die einfachste Trisulfonsäure und eignet sich aufgrund ihrer sehr starken Säureeigenschaften sehr gut als Säurekatalysator.

Touey et al. testeten verschiedene Sulfonsäuren in der Fischer-Veresterung. Dabei wurde Wasser mit Hilfe von Toluol oder Xylol aus dem Reaktionsgemisch destillativ entfernt. Sie veresterten unter anderem Phthalsäureanhydrid mit Butylalkohol unter Verwendung von 0.1 wt% H_3A bei 128 °C. Aber auch Glycerin wurde mit 2-Ethylhexansäure bei Zugabe von 0.2 wt% H_3A in der Siedehitze nach 5 h quantitativ umgesetzt.^[68] *McConnell et al.* alkylierten

p-Kresol in Benzol durch Einleiten von Isobutylen unter Verwendung von 1 wt% H₃A bei 40 °C. Dabei wurde mit einer Ausbeute von 80% 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol ohne signifikanten Geruch erhalten. Als Nebenprodukt wurde dabei zu 19% 2-*Tert*-butyl-4-methylphenol gebildet.^[69]

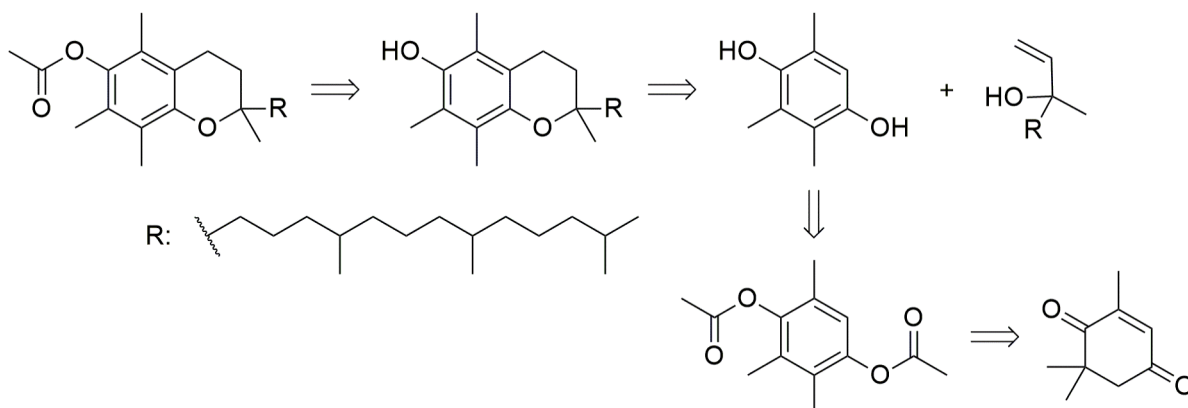


Abb. 21: Retrosynthese des α -Tocopherylacetat, alle Schritte sind säurekatalysiert.^[70]

Mit H₃A als alleinigem Katalysator war die Mehrstufensynthese von 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion zur Vitamin-E-Vorstufe α -Tocopherylacetat (Abb. 21) möglich. Dabei wurden die folgenden Schritte: Wagner-Meerwein-Umlagerung, Friedel-Crafts-Alkylierung und Acylierung katalysiert.^[70]

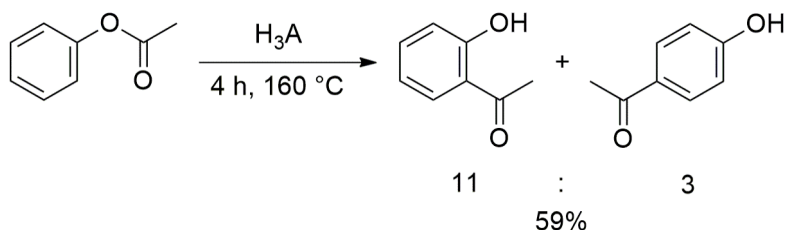


Abb. 22: Methantrisulfonsäure-katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylacetat.^[71]

Ebenfalls katalysiert H₃A bei 160 °C die Fries-Umlagerung von Phenylacetat zum *o*-Hydroxyacetophenon und *p*-Hydroxyacetophenon im Verhältnis 11:3 bei einer Umsetzung von 59% nach 4 h (Abb. 22).^[71]

Rona imprägnierte Kieselgur bzw. Silika mit wässriger H₃A. Der Kieselgurkatalysator wurde mit *n*-Butanol bei 150 °C bedampft und dieses dadurch zu Di-*n*-butylether umgesetzt. Ethen und Wasser wurden bei Temperaturen von 190 bis 215 °C in einem Festbettreaktor über H₃A-haltiges Silika geleitet. Diese Reaktion wurde für 117 h unter kontinuierlich Bedingungen geführt. Dabei wurde selektiv Ethanol (92-99%) mit Spuren von Diethylether erhalten. In beiden Fällen wurden keine Säurespuren im Produktstrom nachgewiesen.^[72]

1.3.2 Phenothiazin

In diesem Abschnitt werden besonders das *N*-Methylphenothiazin als einfachster Vertreter der *N*-alkylierten Phenothiazine sowie auf Oberflächen immobilisierte Phenothiazin-Derivate vorgestellt.

N-Methylphenothiazin kann mit einer großen Bandbreite an Oxidationsmitteln (z. B. Iod,^[73] Nitrosyltetrafluoroborat,^[74] Kupferdiperchlorat,^[75] konz. Schwefelsäure^[75,76]), wie auch elektrochemisch^[77] zum *N*-Methylphenothiazinylradikal oxidiert werden. Durch die Oxidation kommt es zur deutlichen Strukturänderung der Phenothiazineinheit. Dies zeigten Untersuchungen mittels Ramanspektroskopie von *Hester et al.*,^[78] aber auch die Kristallstrukturen von Phenothiazinylhexachloroantimonat,^[79] *N*-Äthylphenothiazinyltetrafluoroborat^[80] und Promaziniumyltetrachlorocuprat.^[81] So kommt es zu einer Aufweitung des Diederwinkels, der die Schmetterlingform des Phenothiazins beschreibt, bis die Struktur des Kations nahezu vollständig planar ist. Dadurch ist eine größere aromatische Resonanzstabilisierung möglich. Die Simulationen der ESR-Spektren von *Hester et al.* und *Morishima et al.* zeigten, dass die Kerne in Position 7 bzw. 3 mit rund 0.22 mT die größte Hyperfeinkopplungskonstante der Ringprotonenkerne lieferten, und sich somit an diesen Positionen eine sehr hohe Spindichte befindet.^[77,78] *Hester et al.* untersuchten *N*-Methylphenothiazinylperchlorat. Dabei zeigte dieses im UV/Vis-Spektrum zwischen 400 und 700 nm charakteristische Banden bei 511 ($\epsilon = 4560 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 492, 474 und 437 nm ($\epsilon = 1791 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Im Gegensatz dazu lieferte *N*-Methylphenothiazin in diesem Bereich keine Banden.^[78]

Bei der Verstoffwechselung Phenothiazin-haltiger Wirkstoffe wie z. B. Chlorpromazin spielen die oxidierten Sulfon- und Sulfoxid-Spezies eine wichtige Rolle.^[82,83] Daher untersuchten *Bosch* und *Kochi* die Oxidation von Phenothiazin zum Sulfoxid ausgehend von der Radikalspezies. Sie konnten ausgehend vom *N*-Methylphenothiazinylradikal das entsprechende Sulfoxid mittels Stickstoffmonoxid in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen an Sauerstoff, mit stöchiometrischen Mengen Stickstoffdioxid bei tiefen Temperaturen (-50 °C) und mit Tetrabutylammoniumnitrit erhalten.^[82] *Gilman* und *Nelson* oxidierten *N*-Alkyl- und *N*-Acyl-funktionalisierte Phenothiazine mit einem Überschuss an 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung in der Wärme in Ethanol zum entsprechenden Sulfoxid und in Essigsäure zum entsprechenden Sulfon.^[84] *Toşa et al.* erhielten das Sulfoxid durch die Oxidation des *N*-Alkylphenothiazins mittels *m*-Chlorperbenzoesäure bei 0 °C in Dichlormethan oder mittels rauchender Salpetersäure und Essigsäure in Tetrachlorkohlestoff. Das Sulfon wurde durch die Umsetzung des

Phenothiazins mit wässriger Kaliumpermanganat-Lösung unter Verwendung eines Phasentransferkatalysators bzw. mit *m*-Chlorperbenzoesäure bei Raumtemperatur in Dichlormethan erhalten.^[83]

Bae et al. untersuchten *N*-Methylphenothiazin-haltige hexagonale und kubische mesoporöse Silikafilme. *N*-Methylphenothiazin wurde mittels Imprägnierung auf der Oberfläche adsorbiert. Diese Filme wiesen eine Schichtdicke von 433 ± 2 nm, eine BET-Oberfläche von $920 \text{ m}^2 / \text{g}$ und einen mittleren Porendurchmesser von 2.1 nm auf. Das Material wurde mit Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 320$ nm bei 100 K für 20 min bestrahlt, wodurch die Phenothiazineinheiten oxidiert werden konnten.^[30] *Chang et al.* adsorbierten *N*-Alkylphenothiazine ebenfalls mittels Imprägnierung auf MCM-48, auf Vanadium(V)- und auf Aluminiumionen-haltiges MCM-48. Die Phenothiazin-haltigen Materialien wurden bei $\lambda = 320$ nm für 20 min bestrahlt. Das reine Silika zeigte wie auch das Aluminiumionen-haltige Silika ein ESR-Signal mit einem *g*-Wert von 2.005 für das Phenothiazinylradikal. Bei dem Vanadiumionen-haltigen Silika wurde zusätzlich das ESR-Signal des Vanadylions detektiert. Vanadylionen wurden nur bei der Bestrahlung des Materials in Gegenwart eines adsorbierten Phenothiazin-Derivats beobachtet. So ging die Oxidation der Phenothiazineinheit mit der Reduktion von Vanadium(V)- zu Vanadium(IV)zentren einher. Auf dem Vanadiumionen-haltigen Silika konnte die größte und auf reinem MCM-48 die kleinste Ausbeute an Phenothiazinylradikalen bestimmt werden. Die Radikalausbeute nahm mit Zunahme der Alkylkettenlänge ab und mit der Zunahme an Vanadium- bzw. Aluminiumzentren zu. Die Phenothiazinradikalspezies wurden somit mittels der Vanadium- bzw. Aluminiumzentren stabilisiert. Durch die Möglichkeit der Reduktion des Vanadium(V)- zum Vanadium(IV)ion lieferte das Vanadium-haltige Material die besten Elektronenakzeptoreigenschaften und somit die beste Stabilisierung der Phenothiazinylspezies.^[85]

In der Vergangenheit bestanden verschiedene Kooperationen zwischen den Arbeitskreisen von *Müller*, *Thiel* und *Ernst* zur Synthese und Charakterisierung von Phenothiazin-haltigen mesoporösen Silika und Organosilika.^[86–90] So wurden zum Beispiel die in Abb. 23 gezeigten Phenothiazin-Derivate synthetisiert. Bei diesen wurde die Alkoxysilaneinheit mittels Carbamat- bzw. Harnstoffbrücken an die 3-Position des Phenothiazin-Bausteins geknüpft.

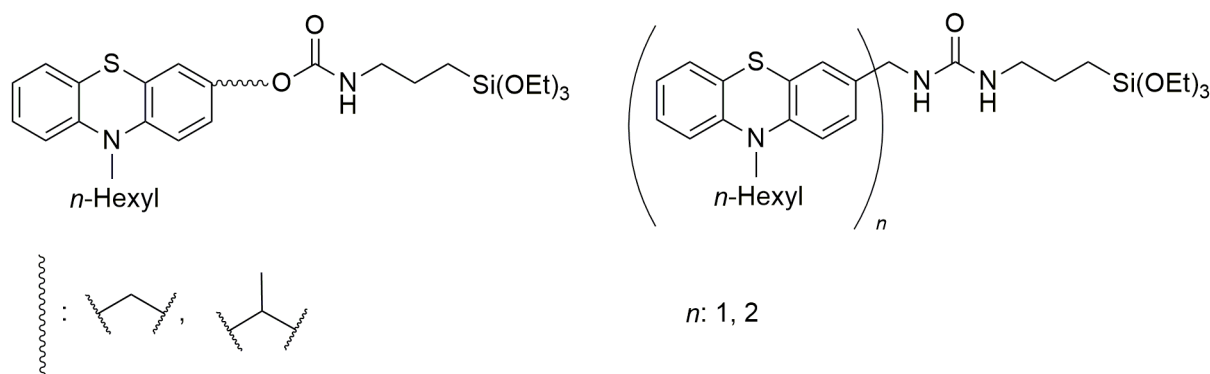


Abb. 23: Beispiele für Phenothiazin-funktionalisierte Alkoxysilane durch Einführen der Alkoxysilyleinheit über Funktionalisierung des Phenothiazingerüsts in 3-Position.^[86–88]

Die Carbamat-verbrückten Alkoxysilane wurden auf die Oberfläche des mesoporösen Silika MCM-41 kondensiert. Dabei wurden Beladungen von 0.30 und 0.41 mmol/g erzielt und die 2D-hexagonale mesoporöse Struktur des Silikagrundgerüsts blieb erhalten. Diese Materialien weisen BET-Oberflächen von 846 und 903 m²/g, Porenvolumina von 0.62 und 0.72 cm³/g und einen mittleren Porendurchmesser von 2.3 nm auf. Die Phenothiazineinheiten wurden mit Antimonpentachlorid bzw. Nitrosyltetrafluoroborat in Dichlormethan oxidiert. Dabei wurden intensiv rot gefärbte Materialien erhalten. Diese zeigten, die für die Radikalspezies des Phenothiazin charakteristische UV/Vis Bande bei 518 nm. Die Oxidation mit Antimonpentachlorid führte zu einer intensiveren Absorptionsbande. Das mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierte, ethylen-verbrückte funktionalisierte Material zeigte ein unsymmetrisches ESR-Signal mit einem g-Wert von 2.007.^[86,91] Die Harnstoff-verbrückten Phenothiazin-Derivate (Abb. 23) wurden in der alkalischen Templat-gestützten Cokondensation mit TEOS zu MCM-41-analogen Kieselgelen umgesetzt. Diese Materialien weisen eine 2D-hexagonale mesoporöse Struktur auf, auch wenn es bei dem Diphenothiazin-funktionalisierten Material zu einer zusätzlichen Ausbildung spaltförmiger Poren kam. Bei einer Beladung von 0.35 mmol/g des Diphenothiazin-Derivats kommt es zu ersten Fehlordnungen der hexagonalen Struktur und zur Ausbildung von Nanofilamenten. Es wurden Materialien mit einer Beladung von 0.26 bis 0.54 mmol/g des Monophenothiazin-Derivats erhalten. Diese Materialien besaßen BET-Oberflächen von 638 bis 991 m²/g, Porenvolumina zwischen 0.51 und 0.78 cm³/g und einen mittleren Porendurchmesser von 2.7 nm. All diese Materialien konnten mit Nitrosyltetrafluoroborat bzw. mit Antimonpentachlorid oxidiert werden, dabei färbten sich die Monophenothiazin-funktionalisierten Materialien rot und die Diphenothiazinhaltigen Materialien grün.^[88,91]

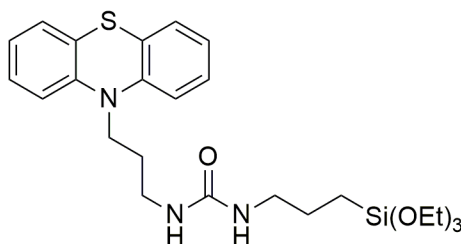


Abb. 24: Einführen der Alkoxysilyleinheit mittels Harnstoffbrücke über das Stickstoffatom.^[88,92]

Zhou *et al.* setzten den in Abb. 24 gezeigten Präkursor, wie die zuvor gezeigten Harnstoff verbrückten Alkoxysilane, in der Kokondensation zum MCM-41 analogen Kieselgel um. Es wurde die Konzentration des Präkursor variiert. Dabei nahm mit zunehmender Konzentration die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und der Porendurchmesser ab und die Beladung auf dem Material zu. Ebenfalls nimmt die Ausprägung der 2D-hexagonalen Struktur mit zunehmender Phenothiazin-Derivatkonzentration ab. Es wurden BET-Oberflächen zwischen 700 und 1040 m²/g, Porenvolumina zwischen 0.42 und 0.85 cm³/g und mittlere Porendurchmesser zwischen 2.25 und 2.48 nm erhalten. Die Materialien zeigten eine Emissionsbande bei 437 nm. Die Phenothiazin-Einheiten konnten mit Nitrosyltetrafluoroborat bzw. mit Antimonpentachlorid in Dichlormethan oxidiert werden. Die erhaltenen UV/Vis-Spektren zeigten die für die Radikalspezies charakteristische Absorptionsbande bei 515 nm.^[88]

Peng *et al.* kondensierten *N*-funktionalisierte Phenothiazin-Derivate auf Kieselgel, um diese als Sorptionsmittel in der Festphasenextraktion zur Entfernung von Nitrobenzolverbindungen aus wässriger Lösung zu testen.^[92] Sie verwendeten das in Abb. 24 gezeigte Harnstoffverbrückte Alkoxysilan und das analoge amidverbrückte Alkoxysilan. Es wurden Materialien mit einer spezifischen Oberfläche von rund 240 m²/g und einer Beladung von 0.39 und 0.48 mmol/g erhalten. Das amidverbrückte funktionalisierte Material zeigte als Sorptionsmittel in der Festphasenextraktion deutlich größere Retentionsfaktoren für die getesteten Nitrobenzol-Derivate im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Phenyl- bzw. C18-haltigen Silika. Dies ist durch die starken Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Phenothiazineinheiten und den Nitrobenzolverbindungen zu erklären. Es konnten Nitrobenzolverbindungen mit Konzentrationen von 10 ng/ml aus realen Wasserproben entfernt werden.^[92]

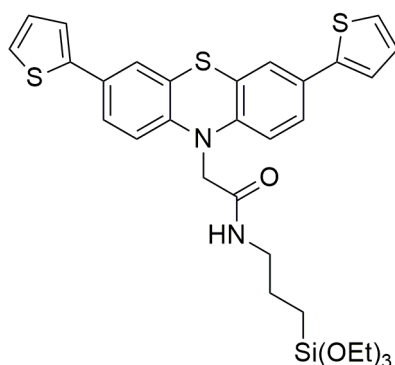


Abb. 25: Einführen der Alkoxysilyleinheit mittels Peptidbindung über das Stickstoffatom mit zusätzlicher Funktionalisierung in 3- und 7-Position.^[89]

Das in Abb. 25 gezeigte Phenothiazin-Derivat wurde von *Hemgesberg et al.* durch Cokondensation in Gegenwart von Ammoniumfluorid zu einem SBA-15-analogen mesoporösen Kieselgel umgesetzt. Bei der sauren Extraktion des Templats wurden 60% der Peptidbindungen gespalten und ein Teil der Phenothiazin-Einheiten wurden oxidiert. Das Material besitzt einen mittleren Porendurchmesser von 7.4 nm, eine BET-Oberfläche von 510 m²/g und ein Porenvolumen von 0.83 cm³/g. Es zeigt in den cyclovoltammetrischen Untersuchungen ein quasi-reversibles Redoxverhalten. Mit Nitrosyltetrafluoroborat in Ethanol konnten weitere Phenothiazin-Einheiten oxidiert werden, es bildeten sich allerdings auch weitere Amino-propyl-Spezies. Zusätzlich kam es zum Zusammenbruch der mesoporösen 2D-hexagonalen Struktur des Silikagerüsts. Das Material zeigte im ESR-Spektrum ein Signal mit einem g-Wert von 2.007. Nahezu alle oxidierten Phenothiazin-Einheiten im Material konnten mit Ascorbinsäure reduziert werden. Im Fluoreszenzspektrum wurde eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 456 nm des synthetisierten zu 491 nm des mit Ascorbinsäure reduzierten Materials beobachtet. Dies lässt auf eine irreversibel veränderte Phenothiazinumgebung schließen.^[89]

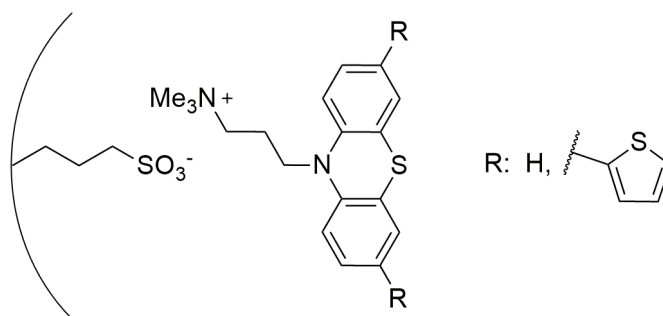


Abb. 26: Ionisch immobilisierte Phenothiazin-Derivate auf anionisch funktionalisiertem Kieselgel und Organosilika.^[90]

Schäffgen et al. immobilisierten Phenothiazin-Derivate über die eingeführte Trimethylammoniumgruppe mit Hilfe ionischer Wechselwirkungen zu zuvor auf die Materialoberfläche kondensierten Sulfonatgruppen. Die in Abb. 26 gezeigten Derivate wurden mittels Ionenaustausch eines Pyridiniumions gegen das Ammoniumsalz auf phenylenhaltigen PMO immobilisiert. Die 2D-hexagonale mesoporöse Struktur blieb über alle Stufen der Funktionalisierung erhalten. Es wurden die folgenden Strukturparameter erhalten: BET-Oberflächen von rund $680 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser von rund 5.3 nm , ein Porenvolumen von 0.96 und $0.91 \text{ cm}^3/\text{g}$ und eine Beladung von weniger als 0.24 mmol/g . Beide Materialien zeigten in der Cyclovoltammetrie ein quasireversibles Einelektronen-Redoxverhalten mit $E_{\text{ox}}^{0/+1} = 0.55 \text{ V}$ bzw. mit $E_{\text{ox}}^{0/+1} = 0.53 \text{ V}$. Das nicht im aromatischen Phenothiazinrückgrat funktionalisierte Material wurde mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidiert, dabei kam es zum Zusammenbruch der mesoporösen Struktur und somit zur starken Verringerung der Strukturparameter und der Phenothiazinbeladung. Es wurden ein schwaches ESR-Signal und eine schwache Absorptionsbande der Radikalspezies detektiert, des Weiteren aber auch eine neue Absorptionsbande bei 341 nm . Dies deutet auf die Bildung weiterer Oxidationsprodukte hin. Es wurde aber auch eine lichtinduzierte Oxidation der Phenothiazin-haltigen Materialien durch Verfärbung dieser unter Lichteinfluss beobachtet. Im Anschluss wurden intensive ESR-Signale mit Hyperfeinkopplungen und g -Werten von 2.005 beobachtet. Ebenfalls zeigten diese Materialien im UV/Vis-Spektrum die für die Radikalspezies charakteristische Bande bei rund 545 nm . Mit Ascorbinsäure konnte das Material reduziert werden.^[90]

Im Vergleich dazu wurde das unsubstituierte Phenothiazin-Derivat ($R = \text{H}$) auf Sulfonate-funktionalisiertem SBA-15 immobilisiert, um einen möglichen Einfluss des aromatischen PMO-Gerüsts auf die Materialeigenschaften aufzuzeigen. Die Materialparameter waren deutlich kleiner als beim entsprechenden Organosilkat (BET-Oberfläche von $448 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser von 4.9 nm , Porenvolumen von $0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$). Außerdem war die Beladung des Phenothiazin-Derivats mit 0.18 mmol/g geringer. Das Phenothiazin-funktionalisierte PMO zeigte außerdem eine höher geordnete 2D-hexagonale mesoporöse Struktur. Das auf dem SBA-15 immobilisierte Phenothiazin-Derivat ließ sich ebenfalls mittels Licht oxidieren und zeigte ein vergleichbares ESR- und UV/Vis-Spektrum.^[90]

Des Weiteren finden Phenothiazin-Derivate vielseitigen Einsatz, unter anderem in der Synthese verschiedenster Phenothiazinpolymere^[93–97] oder redoxaktiver Übergangsmetallkomplexe.^[98–101] Einige Phenothiazin-Derivate eignen sich als photoaktive Zentren in der

lichtinduzierten Katalyse mit $\lambda > 380 \text{ nm}$.^[102–105] Ein großes Anwendungsgebiet stellt die Verwendung der Phenothiazin-Derivate als Farbstoffe dar, z. B. in LEDs^[106–108] oder Solarzellen,^[109–111] aber auch als biokompatibler Farbstoff zur Detektion von Krebszellen^[112] oder zur Untersuchung redoxaktiver Enzyme.^[113] So können Phenothiazin-Derivate mit biologischen Systemen, z. B. mit Rezeptoren und DNA interagieren.^[114,115] Dabei zeigen diese unter anderem antimikrobielle^[116–118] und antikanzerogene Wirkung.^[119–121] Zum Beispiel ist Chlorpromazin ein potenter pharmakologischer Wirkstoff zur Behandlung von Schizophrenie,^[122] da dieser unter anderem einen Antagonisten für den Dopamin-D2-Rezeptor darstellt.^[123,124]

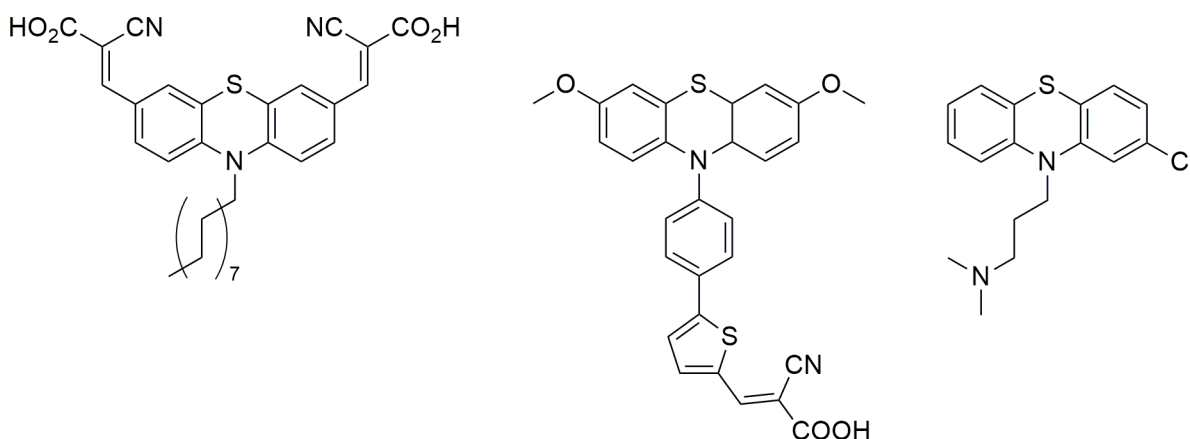


Abb. 27: Beispiele für Phenothiazin-Derivate: Photoaktives Zentrum in der Lichtinduzierten katalytischen Wasserspaltung,^[102] Solarzellenfarbstoff^[110] und Chlorpromazin als pharmakologischer Wirkstoff^[123] (v. links).

1.3.3 Acridon

Hier liegt der Fokus auf der Vorstellung des einfachsten *N*-substituierten Acridon-Derivats und verschiedener Acridon-funktionalisierter Materialien mit ihren Fluoreszenzeigenschaften.

Siegmund und Bendig untersuchten die lösungsmittelabhängige Absorption und Fluoreszenz unter anderem von *N*-Methylacridon.^[125,126] Diese Abhängigkeit vom Lösungsmittel spiegelt sich beispielweise in der Lage des Absorptionsmaximums ($\lambda = 403 \text{ nm}$ in Ethanol, $\lambda = 399 \text{ nm}$ in Dichlormethan, $\lambda = 389 \text{ nm}$ in Hexan),^[126] der Größe der Stokes-Verschiebung ($\lambda_s = 20 \text{ nm}$ in Ethanol, $\lambda_s = 12 \text{ nm}$ in Dichlormethan, $\lambda_s = 9 \text{ nm}$ in Hexan)^[126] und in der Fluoreszenzquantenausbeute ($\varphi_f = 0.98$ in Ethanol, $\varphi_f = 0.27$ in Dichlormethan, $\varphi_f = 0.015$ in Hexan)^[125] wider. Dies ist auf die unterschiedliche Solvation der an der Deaktivierung beteiligten Anregungszustände zurückzuführen.^[125] So führt die Solvation mit steigender Lösungsmittelpolarität zur energetischen Absenkung des S_2 -Zustands und zur Anhebung des T_2 -Zustandes in Bezug auf den S_0 -Zustand. Das beobachtete Verhalten des T_2 -Zustandes lässt auf seinen n, π^* -Charakter schließen.^[126] Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum weisen

eine hohe Spiegelbildsymmetrie auf, somit ist die Geometrie des Grund- und angeregten Zustands sehr ähnlich und die bestimmten Stokes-Verschiebungen sprechen für den π, π^* -Charakter der S_1 - und T_1 -Zustände.^[125] Bei der Fluoreszenzlebensdauer ($\tau = 11.0$ ns in Ethanol, $\tau = 9.7$ ns in Dichlormethan, $\tau = 10.8$ ns in Hexan) konnte kein klarer Trend beobachtet werden.^[126]

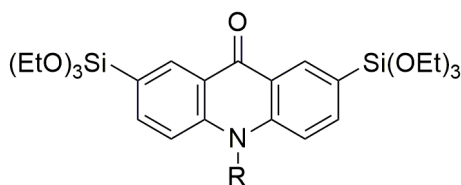


Abb. 28: Präkursor für Acridon-haltige Organosilika, R: H,^[127,128] Me.^[128,129]

Takeda et al. erhielten ausgehend vom in Abb. 28 gezeigten Präkursor mit R = H in einer basischen Templatsynthese mit anschließender saurer Extraktion ein mesoporöses Organosilika. Das Material zeigte im Vergleich zum Präkursor in Lösung eine zu höheren Wellenlängen verschobene Emissionsbande bei 525 nm und eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.013 bei 380 nm. Die Zugabe des Laserfarbstoffs DCM (4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-*p*-dimethylaminostyryl-4*H*-pyran) führte zum Quenchen der Emissionsbande des Acridons und zur Bildung einer von der Farbstoffkonzentration abhängigen Bande bei 600-630 nm. Es wurde eine deutlich größere Fluoreszenzquantenausbeute von 0.27 bei 380 nm bei einer Zugabe von 4.5 mol% des Farbstoffes erhalten.^[127] *Y. Maegawa et al.* synthetisierten mittels saurer Templatsynthese ausgehend vom in Abb. 28 gezeigten methylsubstituierten Präkursor einen transparenten Organosilikafilm. Dieses Material zeigte im Fluoreszenzemissionsspektrum eine deutliche Rotverschiebung und Verbreiterung der Bande gegenüber dem entsprechenden Präkursor mit einem Maximum bei 500 nm. Dies lässt auf eine Excimerbildung schließen. Die Fluoreszenzquantenausbeute war aufgrund von Festkörperwechselwirkungen mit 0.06 deutlich geringer als die Quantenausbeute des Präkursors mit 0.60 in Lösung. Das Acridon-haltige Material wurde mit dem Laserfarbstoff DCM versetzt. Dies führte zum Quenchen der Emissionsbande des Acridons und zu einer deutlichen Verschiebung der Bande des Farbstoffes. So konnte von einer Aggregatbildung dieser Komponenten ausgegangen werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute nahm bei Zugabe von 1 mol% des Farbstoffes auf 0.36 zu.^[129] *Y. Ueda et al.* verwendeten mittels basischer Templatsynthese erhaltene Acridon-haltige Organosilika zur Heterogenisierung eines Ruthenium-Rhenium-Photokatalysators zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid. Der verknüpfte Ruthenium-Rhenium-Komplex wurde

mittels Adsorption auf dem Material immobilisiert. Das Acridon-haltige Organosilika mit $R = H$ zeigte im Emissionsspektrum eine Bande mit einem Maximum bei 520 nm und eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.029. Die schrittweise Zugabe des Ruthenium-Rhenium-Komplexes bis 2 mol% führte zur Abnahme der Intensität dieser Bande bis zur vollständigen Auslöschung und gleichzeitig zur Bildung einer Bande bei 635 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute stieg dabei auf 0.109. Diese Befunde wurden durch den Vergleich der Fluoreszenzeigenschaften der einzelnen Komplexe auf MCM-41 dem Rutheniumzentrum zugeschrieben. So zeigte sich eine photoinduzierte Wechselwirkung zwischen den Acridon-einheiten und dem absorbierten Komplex. Der Acridon-haltige Photokatalysator zeigte bei der selektiven Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid unter photochemischen Bedingungen (405 nm, in DMF-Triethanolamin 5:1, 1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazolin 0.1 M) eine TOF von 109 h^{-1} und eine TON für Kohlenstoffmonoxid von 635 für das Acridon-haltige Material mit $R = H$ und eine TOF von 81 h^{-1} und eine TON von 294 für das Acridon-haltige Material mit $R = \text{Me}$. Im Gegensatz dazu liefert das entsprechende funktionalisierte MCM-41 eine TOF von 8 h^{-1} und eine TON von 84.^[128]

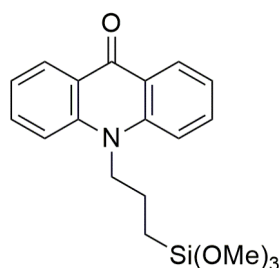


Abb. 29: Acridon-funktionalisierter Präkursor für ein MCM-41-analoges Silika.^[130]

Hemgesberg *et al.* synthetisierten mittels Cokondensation ein zum MCM-41 analoges Acridon-haltiges Silika. Sie führten die Acridoneinheit durch ein entsprechendes *N*-alkyliertes Propyltrimethoxysilan (Abb. 29) ein. Scandiumkationen wurden mittels Scandiumtriflat in das Material gebracht und es folgte eine Koordination der Kationen an die Carbonylgruppe der Acridoneinheit. Das Acridon-haltige Silika zeigte eine Emissionsbande bei rund 450 nm und durch die Koordination der Scandiumionen erfolgte eine bathochrome Verschiebung von rund 20 nm dieser Bande und eine Ausbildung einer Schulter bei rund 515 nm.^[130]

Des Weiteren eignen sich Acridon-Derivate zur Bindung an verschiedene Biomoleküle, z. B. Enzyme^[131–133] oder DNA^[131,134,135] unter physiologischen Bedingungen, d. h. bei pH-Werten zwischen 5 und 9 in wässrigen Medien. Es werden häufig Fluoreszenzlebensdauern größer 5 ns

beobachtet.^[125,136] So finden sie unter anderem Anwendung als Chemosensoren,^[137–139] Krebsmittel^[131,140,141] oder aufgrund ihrer antiviralen Wirkung.^[134,142,143]

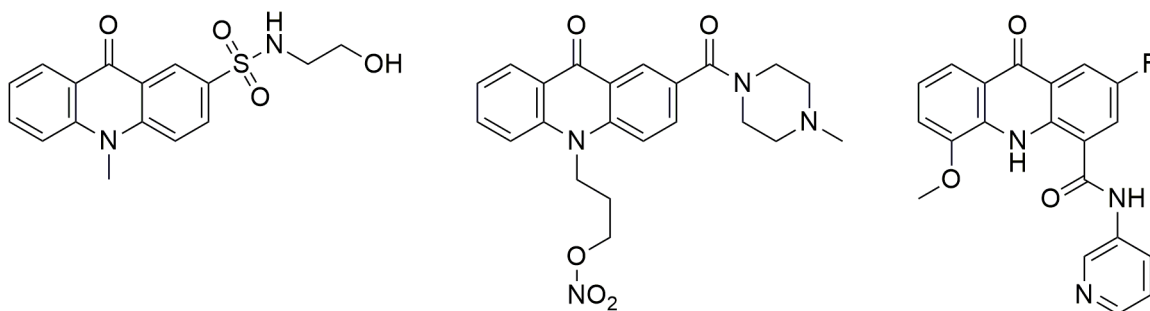


Abb. 30: Beispiele für bioaktive Acridon-Derivate: Peptid-Chemosensor^[139], Hemmer für humane Brustkrebszellen^[144], Hemmer für die RNA-Replikation des Hepatitis C-Virus^[142] (v.l.).

2 Motivation und Zielsetzung

In dieser Arbeit wird das mesoporöse Kieselgel SBA-15 als Trägermaterial verwendet, da es sich durch eine enge Porenradienverteilung mit Porendurchmessern von 46 – 89 Å, eine hohe Oberfläche von 690 – 850 m²/g und eine hohe hydrothermale Stabilität im Vergleich zu MCM-41 auszeichnet.^[15,16] Es sollen die Vorteile dieses mesoporösen Materials und die Eigenschaften der folgenden organisch-funktionellen Gruppen (Abb. 31) kombiniert werden. Hierfür werden Sulfonsäure (als starke Säure, z. B. Methansulfonsäure $pK_s = -1.92$,^[145] Trifluormethansulfonsäure $pK_s = -5.9$,^[145] *p*-Toluolsulfonsäure $pK_s = 1.55$ ^[146]), Phenothiazin (als redoxaktiver Baustein) oder Acridon (als fluoreszierende Gruppe) in das Material eingebracht.

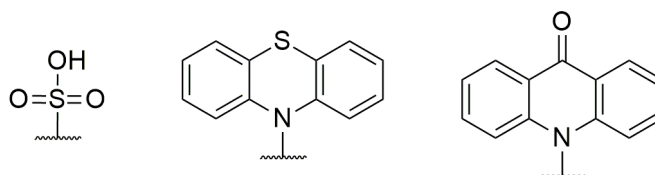


Abb. 31: Die zu immobilisierenden funktionellen Gruppen (v. l. Sulfonsäure, Phenothiazin, Acridon).

Diese funktionellen Gruppen sollen nicht, wie in vorangegangenen Arbeiten im *AK Thiel*, durch kovalente Bindung, sondern ionisch an die zuvor funktionalisierte Oberfläche des Materials gebunden werden, um eine bessere Verteilung und eine höhere Mobilität im Material zu erreichen.^[91,147] Dazu soll das mesoporöse Kieselgel SBA-15 (**24**) durch Kondensation mit verschiedenen iodidhaltigen Ethoxysilylpropylimidazolium- und Methoxysilylpropylpyridiniumderivaten funktionalisiert und anschließend Iodid jeweils gegen das Anion der Methantrisulfonsäure, gegen *N*-Phenothiazinylpropansulfonat und *N*-Acridonylpropansulfonat ausgetauscht werden. Anschließend soll das Zusammenspiel von Oberfläche und funktionellen Einheiten untersucht werden.

Bei der Umsetzung des heterogenen iodidhaltigen Materials mit Methantrisulfonsäure (H₃A) soll die These überprüft werden, ob aufgrund der unterschiedlichen Säurestärken der drei Deprotonierungsstufen dieser Säure der Ionenaustausch zum Dihydrogenmethantrisulfonat führt (Abb. 32). Diese aktive Spezies sollte weiterhin als Säure fungieren und das erhaltene Material soll als Katalysator in der Kondensation von Bisphenol A, in der Veresterung von Ölsäure und Benzoesäure getestet werden.^[14,148–150]

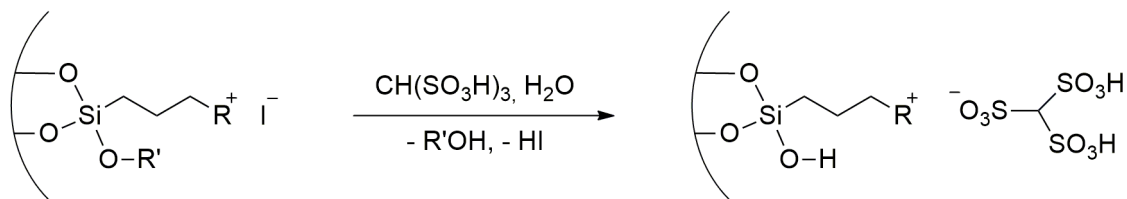


Abb. 32: Geplanter Ionenaustausch mit Methantrisulfonsäure gegen Iodid auf dem funktionalisierten Material; R': Me, Et; R: Melm, Py, MePy.

Nach der Funktionalisierung des heterogenen Materials mit dem Phenothiazinderivat soll dieses auf dem Material mit verschiedenen Oxidationsmitteln zur entsprechenden farbintensiven Radikalspezies oxidiert und das so erhaltene Radikal mittels ESR- und UV/Vis-Spektroskopie detektiert werden. Durch die ionische Fixierung des Phenothiazinbausteins könnte eine Möglichkeit zum erleichterten Elektronentransfer im Material geschaffen werden.

Des Weiteren soll die Einelektronenoxidation der Phenothiazinderivate 3,7-Di-brom-*N*-phenothiazinylpropansulfonat (**14**) und *N*-Phenothiazinylpropansulfonat (**12**) – auch ohne Materialanbindung – und des Polymers Poly(3,7-*N*-methylphenothiazinylmethylen) (**22**) näher untersucht werden (Abb. 33), um ein weiterführendes Verständnis für die immobilisierte Radikalspezies zu erlangen.

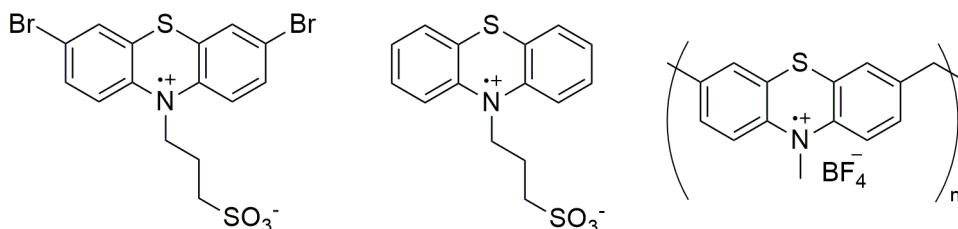


Abb. 33: Reaktionsprodukte der Phenothiazin-Derivate nach Einelektronenoxidation.

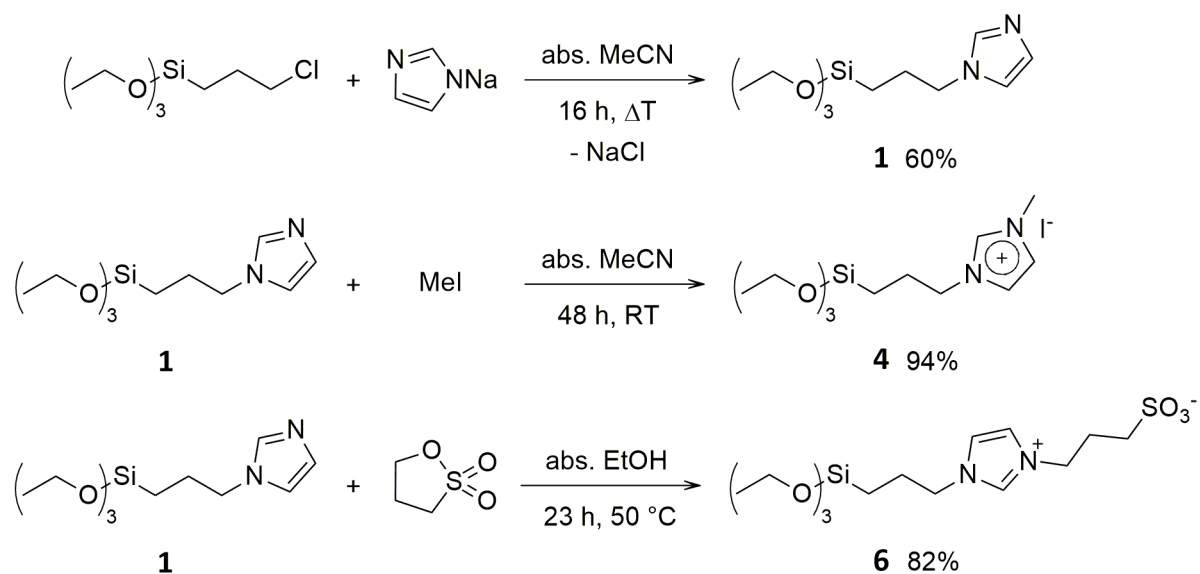
Die mit dem Acridonderivat funktionalisierten Materialien sollen ebenfalls charakterisiert und dabei das Hauptaugenmerk auf ihre Fluoreszenzeigenschaften gelegt werden. Denn Acridonderivate als Feststoff zeigen eine hohe Beständigkeit ihrer Fluoreszenzeigenschaften bei Bestrahlung über Wochen mit UV-Licht mit Wellenlängen von 254 oder 350 nm.^[137] *N*-Methylacridon zeigt in Ethanol eine höhere Fluoreszenzlebensdauer mit 10.6 ns^[125] im Vergleich zum Dinatriumsalz des Fluorescein mit 4.16 ns in gepufferter ethanolischer Lösung.^[151]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese verschiedener Linkersysteme

Bei der Synthese der Linkersysteme konnte auf literaturbekannte Vorschriften zurückgegriffen werden. Meist waren Optimierungen dieser Vorschriften notwendig, die in dem nun folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

3.1.1 Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme



Schema 1: Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme ausgehend von Natriumimidazolid.

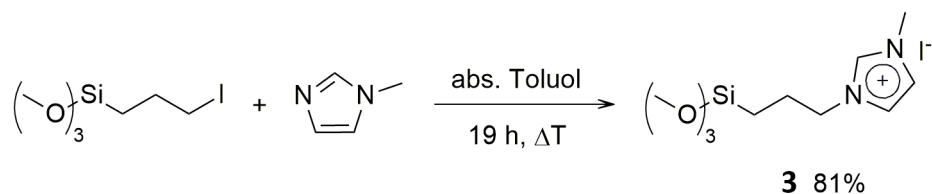
1-(3-(Triethoxysilyl)propyl)imidazol (**1**) wurde ausgehend von zuvor synthetisiertem Natriumimidazolid^[46] und 3-Chlorpropyltriethoxysilan in Acetonitril erhalten. Nach Abtrennung des gebildeten Natriumchlorids erfolgte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Destillation. Dabei musste auf eine zügige Destillation geachtet werden, um die basenkatalysierte Zersetzung^[152] und die durch die hohen Temperaturen ermöglichte Selbstkondensation der Triethoxysilanbausteine zu Dimeren und höheren Siloxanen zu minimieren.^[153] Das gewünschte Produkt (**1**) ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 120 °C bei 0.13 mbar. Es wurde mit einer Ausbeute von 60% erhalten.

In der Literatur wurde für die analoge Trimethoxyverbindung zunächst Natriumimidazolid ausgehend von Natriumhydrid und Imidazol in THF synthetisiert.^[46,49] Dabei wurde entweder mit einem Überschuss an Imidazol^[46] oder im stöchiometrischen Verhältnis der Edukte^[49] gearbeitet. Bei der Verwendung des stöchiometrischen Verhältnisses wurde auf eine Aufarbeitung des Natriumimidazolids verzichtet und direkt mit 3-Iodpropyltrimethoxysilan

umgesetzt.^[49] Bei der Methode mit überschüssigem Imidazol wurde das erhaltene Natriumimidazolid mit reichlich THF gewaschen und anschließend mit 3-Iodpropyltrimethoxysilan umgesetzt.^[46]

In dieser Arbeit wurde das hydrolysestabilere Triethoxysilan^[154] verwendet und daher auf das kommerziell erhältliche 3-Chlorpropyltriethoxysilan zurückgegriffen. Da Chlorid in der nukleophilen Substitution eine schlechtere Abgangsgruppe als Iodid ist, wurde das in der Literatur verwendete THF gegen das polarere Lösungsmittel Acetonitril ersetzt.^[155]

Die erhaltene Verbindung **1** wurde mit Methyljodid in Acetonitril bei Raumtemperatur alkyliert und so konnte ein zur Funktionalisierung des mesoporösen Materials SBA-15 geeigneter Linker in quantitativen Ausbeuten synthetisiert werden. Über die zuvor beschriebene zweistufige Syntheseroute wurde ein analysenreines und lagerstabiles Produkt erhalten, im Gegensatz zur Umsetzung des kommerziell erhältlichen 3-Iodpropyltrimethoxysilans mit *N*-Methylimidazol in Toluol zum analogen Trimethoxysilanlinker **3** (Schema 2).^[156]



Schema 2: Synthese von 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-3-methylimidazoliumiodid.

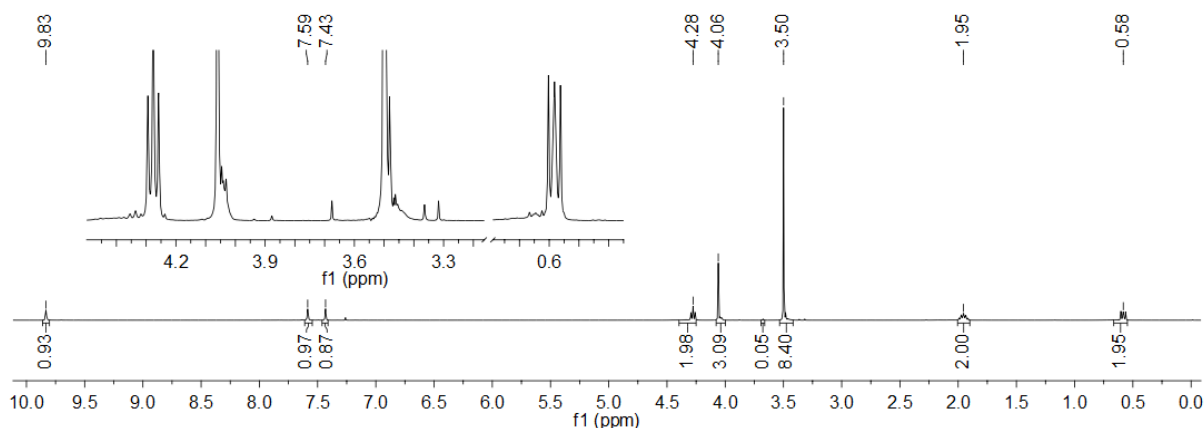


Abb. 34: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **3** in CDCl₃ bei 400 MHz, Ausschnitt zeigt besonders die Verunreinigungen.

Bei dieser Umsetzung sind im Produkt nicht zu entfernende Spuren der Edukte im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 34, Ausschnitt) sichtbar, hierfür sind das Singulett bei 3.70 ppm der Methylgruppe des *N*-Methylimidazols und die doppelten Signale der Propylkette bei 4.30 ppm bzw. 0.60 ppm zu nennen. Ebenfalls ist eine minimale Zersetzung des Produktes im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen, da die Methoxygruppen bei 3.50 ppm und der Methylrest am

Imidazoliumring bei 4.05 ppm keine sauberen Singuletts zeigen. Die weiteren Charakterisierungsmethoden (Abb. 35, Tab. 1) untermauern diese Verunreinigungen im gewünschten Produkt **3** nicht und somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um minimale Verunreinigungen und um Zersetzungen im NMR-Röhrchen handelt.

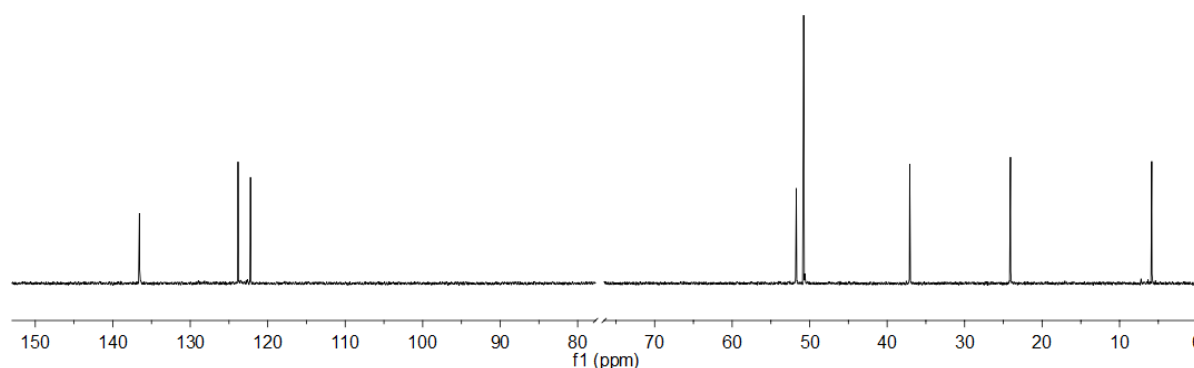


Abb. 35: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **3** in CDCl_3 bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

Tab. 1: Elementaranalyse zu Verbindung **3**,
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{IO}_3\text{Si}$ (372.29 g/mol).

	C / %	H / %	N / %
ber.:	32.26	5.69	7.52
exp.:	31.80	5.50	7.50

Da schon ein Beginn der Zersetzung der Methoxygruppen erkennbar ist, kann mit einer geringeren Lagerstabilität im Vergleich zu dem analysenreinen Triethoxysilan-Linker **4** gerechnet werden und somit ist die zweistufige Syntheseroute über das stabile Imidazol-Derivat **1** zu bevorzugen, vorausgesetzt, dass die Methoxy- oder Ethoxyreste keinen Unterschied in den Materialsynthesen machen.

Das Imidazol-Derivat **1** konnte ebenfalls mit Propan-1,3-sulton alkyliert werden. Dabei wurde das zwitterionische 1-(3-Triethoxysilylpropyl)-3-(3-sulfonatopropyl)imidazolium (**6**) mit einer Ausbeute von 82% erhalten (Schema 1). Diese Alkylierung in Ethanol ist ebenfalls literaturbekannt,^[57] aber das Produkt wurde in der Literatur anschließend ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt. So wurde es entweder direkt mit Schwefelsäure umgesetzt und schlussendlich auf verschiedene Silikaoberflächen kondensiert^[57–60] oder mit Salzsäure und Metallchloriden (M = Fe, Cr, Sn, Al) umgesetzt und auf Aluminiumoxid gegräftet.^[61] Allein das nach weiteren

Syntheseschritten erhaltene heterogene Material wurde charakterisiert und das erfolgreiche Grafting von Verbindung **6** alleinig durch FT-IR-Spektren untermauert.^[57–61]

In dieser Arbeit wurde die Verbindung **6** analysenrein dargestellt und isoliert. Dabei zeigte sich, dass diese Verbindung stark hygroskopisch und hydrolyseempfindlich ist, besonders führten Spuren von Wasser bei Temperaturen über 50 °C in abs. Ethanol und abs. Toluol zu unlöslichen Feststoffen. Dies kann durch die Abspaltung mindestens einer Ethoxygruppe und der somit eröffneten Möglichkeit zur Kondensation erklärt werden.

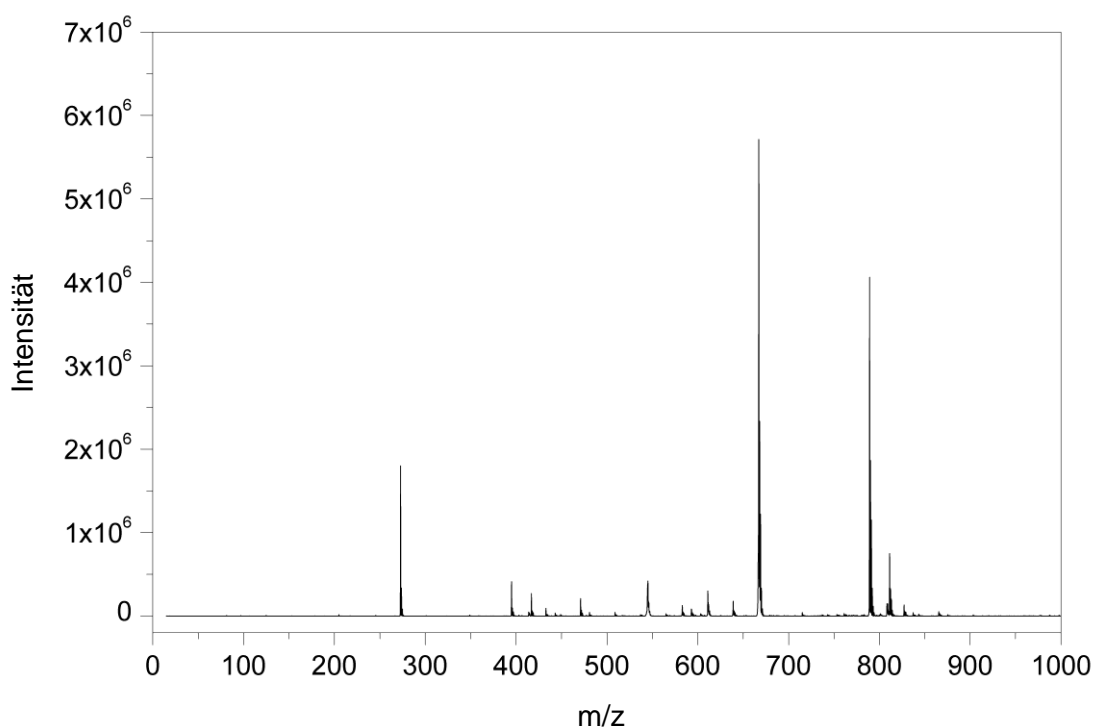


Abb. 36: ESI-MS-Übersichtsspektrum von $m/z = 0 - 1000$ von Verbindung **6** in Wasser / Acetonitril.

Unter ESI-Bedingungen (Abb. 36) konnte die Abspaltung der Ethoxygruppen nicht beobachtet werden, sondern nur die Abspaltung der Propylsulfonateinheit. Dies ist am Beispiel der Fragmente $m/z = 272.9$ und $m/z = 667.2$ zu sehen. Das Fragment $m/z = 272.9$ entspricht dem Molekülfragment, bei dem die Propylsulfonateinheit abgespalten und das verbliebene Fragment sinnvollerweise an einem Imidazolstickstoffatom protoniert ist. Das Fragment $667.2\ m/z$ entspricht einem Aggregat aus einem intakten Molekül und dem zuvor beschriebenen Fragment.

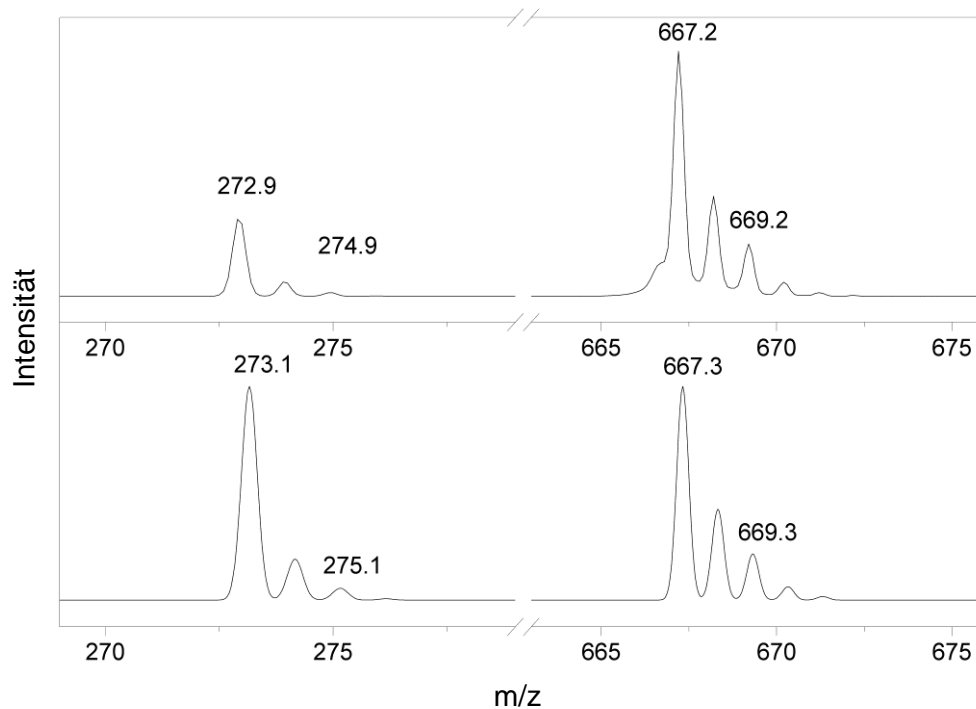


Abb. 37: Vergleich ausgewählter gemessener Fragmente $m/z = 272.9$ und 667.2 (oben) mit deren Simulation (unten) von Verbindung 6.

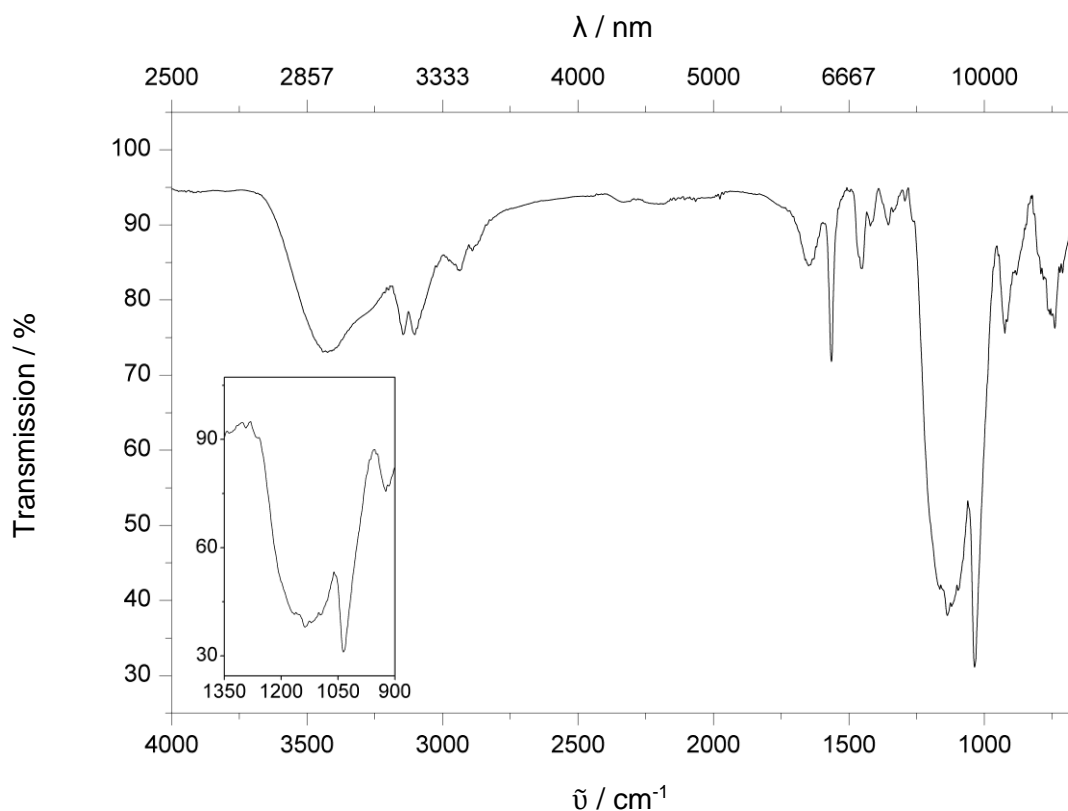


Abb. 38: ATR-IR-Spektrum von 6 mit einem Ausschnitt der Bande bei 1134 cm^{-1} .

Das ATR-IR-Spektrum von Verbindung 6 wird durch sehr charakteristische Banden geprägt, da sowohl die Sulfonat- als auch die Triethoxysilylgruppe sehr intensive Banden liefern.

Die scharfe intensive Bande bei 1035 cm^{-1} kann der symmetrischen (sym.) O-S-O-Valenzschwingung zugeordnet werden.^[157] Die Banden um 924 cm^{-1} lassen sich den asymmetrischen (asym.) und die Banden um 740 cm^{-1} den sym. Si-O-C-Valenzschwingungen zuordnen.^[158] Die breite Bande bei 1134 cm^{-1} enthält Anteile der asym. Si-O-C- und asym. O-S-O-Valenzschwingungen, außerdem leisten die Banden der Kombinationen verschiedener Valenz- und Deformationsschwingungen der Imidazoliumeinheit einen Beitrag.^[158–160]

Isolierte Sulfonatgruppen zeigen gewöhnlich zwei klar getrennte Banden für die asym. O-S-O-Valenzschwingungen bei ca. 1145 cm^{-1} und 1367 cm^{-1} .^[157,161] Das von R. B. Viana *et al.* untersuchte zwitterionische *N*-Hexadecyl-*N,N*-dimethyl-3-amino-1-propansulfonat hingegen zeigt ebenfalls zwei, allerdings deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschobene Banden bei 1246 cm^{-1} und 1185 cm^{-1} .^[157] C. S. Baker *et al.* zeigten weiterhin, dass der Abstand zwischen den Banden der asym. O-S-O-Valenzschwingungen der *p*-Toluolsulfonsäure ($1320, 1170\text{ cm}^{-1}$ für reines Dioxan) in Dioxan-Wassergemischen bei zunehmender Wasserkonzentration abnimmt. In reinem Wasser wird ein breite, nicht mehr getrennte Bande bei 1190 cm^{-1} gebildet.^[162]

Somit könnten die asym. O-S-O-Valenzschwingungen der Sulfonatgruppe von Verbindung **6**, da es sich um keine isolierte Sulfonateinheit handelt, in der ca. 200 cm^{-1} breiten Bande bei 1134 cm^{-1} enthalten sein. Andererseits könnte das in der Probe enthaltene Wasser (OH-Valenzschwingung bei 3433 cm^{-1} (3419 cm^{-1} für reines Wasser)^[163]) und die daraus resultierenden Wechselwirkungen zur Sulfonateinheit zu einer breiten, nicht weiter getrennten Bande führen.

Die Bande bei 1647 cm^{-1} lässt sich auf die asym. C=C- und C-N-Valenzschwingungen und die Bande bei 1565 cm^{-1} auf die dazugehörigen sym. Valenzschwingungen des Imidazoliumbausteins im Molekül zurückführen. Uluçam *et al.* berechneten diese Schwingungen für 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)imidazoliumbromid bei 1682 cm^{-1} bzw. 1543 cm^{-1} und verglichen diese mit den experimentellen Befunden bei 1630 cm^{-1} bzw. 1592 cm^{-1} .^[159] Singh *et al.* führten für 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat ebenfalls theoretische Berechnungen für diese Schwingungen durch und verglichen sie mit den experimentellen Daten bei 1633 cm^{-1} (1638 cm^{-1}) und 1572 cm^{-1} (1638 cm^{-1}).^[160]

Die nicht näher beschriebenen Banden lassen sich den CH-Valenzschwingungen ($3153 - 2884\text{ cm}^{-1}$) und C-H-Deformationsschwingungen ($1454 - 1296\text{ cm}^{-1}$) zuordnen.^[160,161,164]

Im Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (Abb. 39) der neutralen Verbindung **1** mit den ionischen Verbindungen **4** und **6** in deuteriertem Acetonitril zeigt sich der ionische Charakter von Verbindung **4** und **6** durch die deutliche Tieffeldverschiebung des Singulett für das Proton in 2-Position des Imidazolrings von 7.44 ppm (**1**) auf 8.92 ppm (**4**) bzw. 8.73 ppm (**6**). Dies ist das acideste Proton im jeweiligen Molekül und durch die positive Ladung im Imidazoliumring wird dieses besonders stark entschirmt.

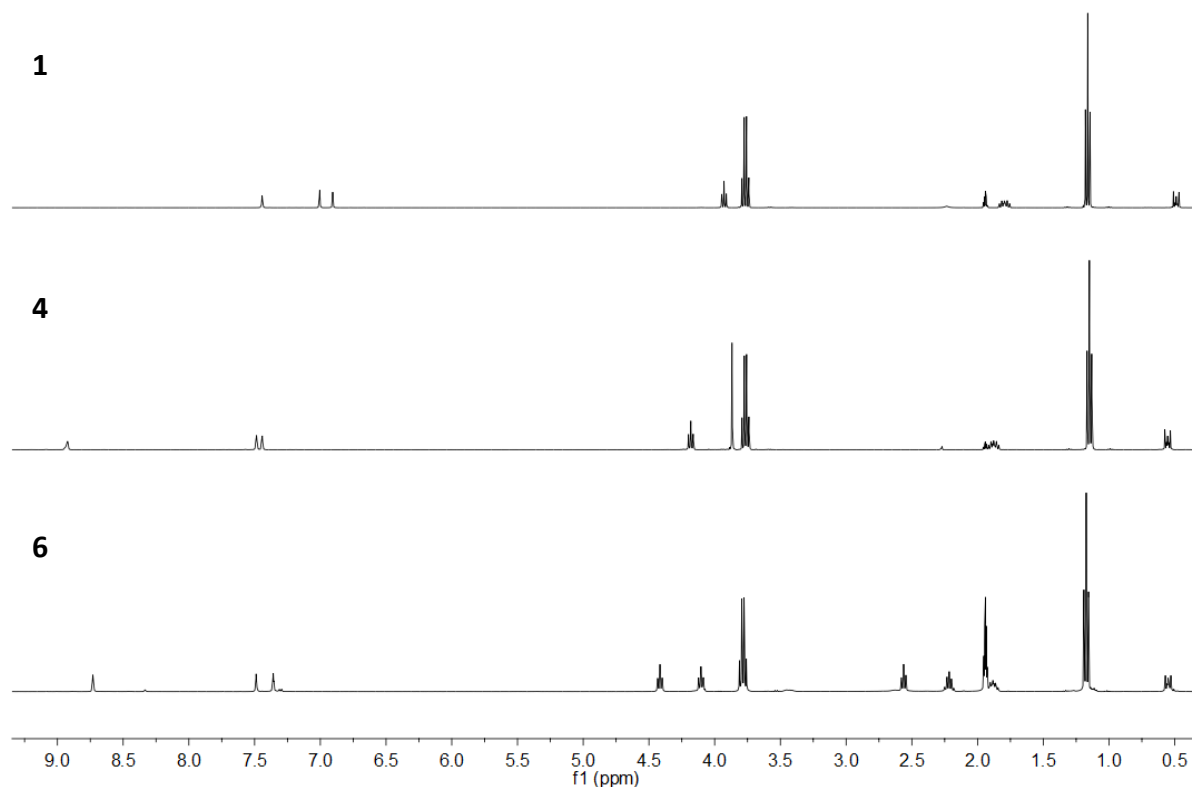


Abb. 39: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **4** und **6** in CD_3CN bei 400 MHz.

Die beiden anderen Protonen im Imidazoliumring der ionischen Verbindungen zeigen keine so deutliche Veränderung in ihrer chemischen Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich zu den Protonen der Neutralverbindung **1**. Bei Verbindung **6** ist die Differenz der chemischen Verschiebung dieser Protonen besonders groß, obwohl beide Stickstoffatome eine Propylkette tragen. Es muss hier von einer Lokalisierung der positiven Ladung am Stickstoffatom mit der Propylsulfonateinheit ausgegangen werden, da – durch 2D-NMR-Spektren (im Anhang, Abb. 176) ermittelt – beide zu diesem Stickstoffatom benachbarten Protonen die größten Tieffeldverschiebungen mit einem Singulett bei 8.73 ppm und einem Multiplett bei 7.49-7.48 ppm aufweisen. Dieser Effekt der lokalisierten Ladung an einem Stickstoffatom spielt im dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 40 oben) kaum eine Rolle, da die Signale der dazugehörigen Kohlenstoffatome nur einen geringen Unterschied in ihrer chemischen

Verschiebung von 123.6 und 123.1 ppm zeigen. Die unterschiedlichen Substituenten der Stickstoffatome in Verbindung **4** führen zu einer größeren Differenz von 4.6 statt 0.5 ppm.

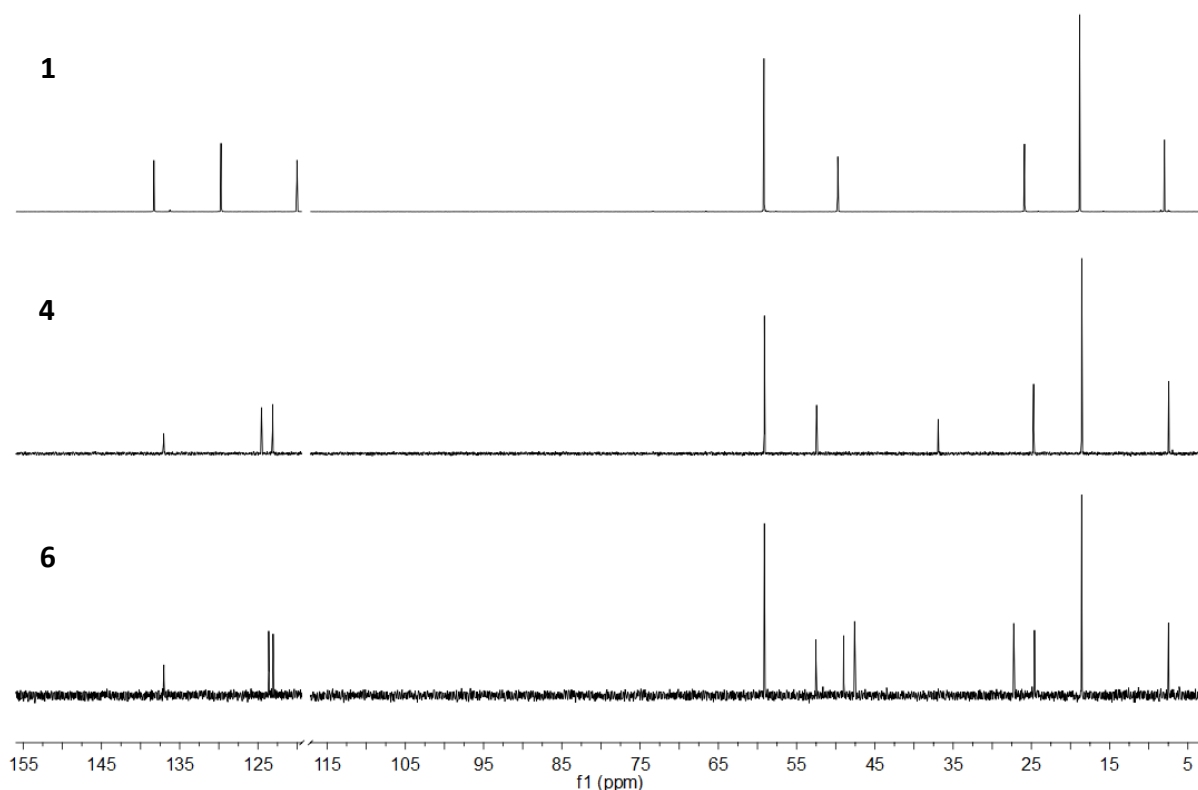
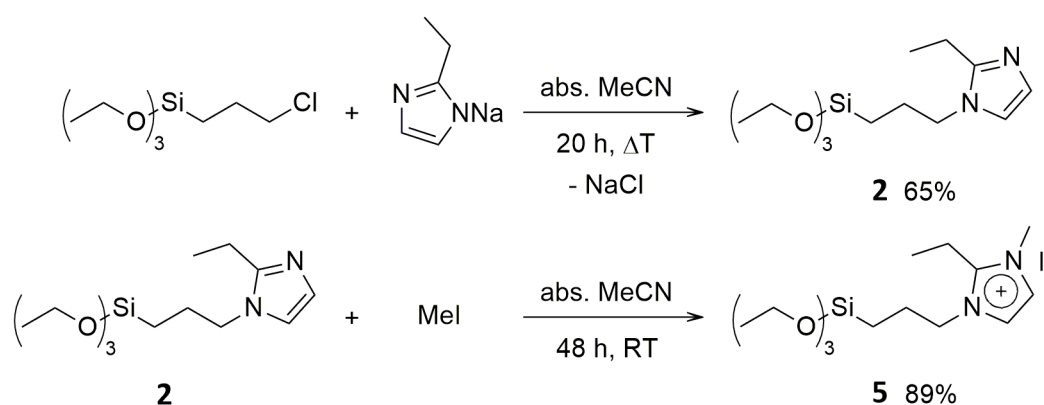


Abb. 40: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **1**, **4** und **6** in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

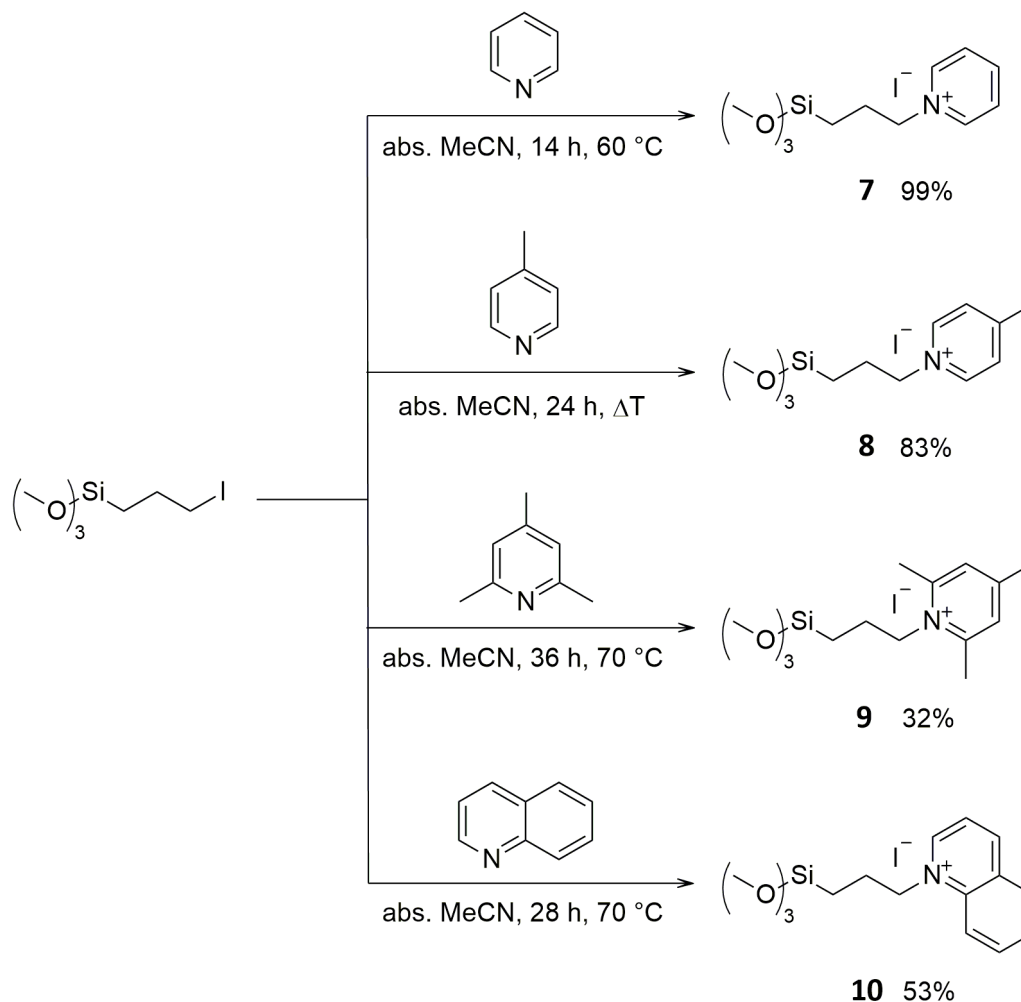


Schema 3: Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme ausgehend von Natrium-2-ethylimidazolid.

Analog zu der zuvor beschriebenen Synthese konnte 1-(3-Triethoxysilyl)propyl-2-ethylimidazol (**2**) mit einer Ausbeute von 65% aus 2-Ethylimidazol dargestellt werden. Dieses wurde ebenfalls wie zuvor beschrieben mit Methyljod alkyliert. Das mit einer Ausbeute von 89% erhaltene alkylierte Produkt, 1-(3-Triethoxysilyl)propyl-2-ethyl-3-methylimidazoliumiodid (**5**), kann ebenfalls als ionischer Linker verwendet werden. Dieser besitzt im Gegensatz zu **4**

kein besonders acides Proton in 2-Position am Imidazolring, dieses könnte möglicherweise merkliche Einflüsse auf die heterogenen Zielprodukte haben.

3.1.2 Synthese der pyridinbasierten Linkersysteme



Schema 4: Synthese der in dieser Arbeit verwendeten pyridinhaltigen Linkersysteme.

Die Arbeiten von *Li et al.* beschäftigen sich als einzige mit dem in dieser Arbeit verwendeten Pyridiniumlinker mit Iodid als Gegenion, dem 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)pyridiniumiodid (**7**).^[50,165] Eine mögliche Erklärung für die geringe Verwendung dieser Verbindung wäre das Redoxverhalten des Iodids mit einem Normalpotential von I^- / I_2 mit +0.5355 V im Vergleich zu Cl^- / Cl_2 mit +1.3583 V im wässrigen sauren Medium (pH = 0).^[166] In der Literatur wurden für die Synthese der pyridiniumhaltigen Linkersysteme häufig die Edukte ohne Verwendung eines Lösungsmittels bei höheren Temperaturen (90-100 °C) für 24 h umgesetzt.^[50,62,63,67] Als Alkoxysilan wurde 3-Chlorpropyltrimethoxysilan verwendet. Bei dieser Art der Reaktionsführung wird ein empfindliches Trimethoxysilan eingesetzt, das mit dem Chloratom eine schlechtere Abgangsgruppe für die nukleophile Substitution im Vergleich zu dem Iodatom

besitzt.^[155] Somit konnte beim Test dieser Reaktionsführung mit 4-Methylpyridin und 3-Chlorpropyltriethoxysilan nach 24 h kein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Erschwerend kam bei der Aufreinigung hinzu, dass die Edukte sehr gut im Produkt löslich sind, was eine vollständige Aufreinigung des Produktes sehr erschwerte.

Eine andere sehr beliebte Methode zur Darstellung von pyridiniumderivathaltigem Silika ist die Umsetzung des Pyridinderivats mit dem zuvor auf die Oberfläche kondensierten halogenhaltigen Linker. Dabei wurde als Nachweis der erfolgten Substitution das Vorhandensein von CH- und C-N-Schwingungen des Pyridins im IR-Spektrum gewertet und das nach weiteren Syntheseschritten erhaltene Material weitergehend charakterisiert.^[64–66] Diese Synthesestrategie wurde hier aufgrund der unzureichenden Charakterisierungsmethoden und erschwerten vollständigen Aufreinigung des gewünschten Produkts verworfen.

Bei der ersten dargestellten Syntheseroute, Umsetzung der Edukte ohne Verwendung eines Lösungsmittels, zeigte sich bei einer Testreaktion von 4-Methylpyridin und 3-Chlorpropyltriethoxysilan deutlicher Optimierungsbedarf. Daher wurde einerseits mit abs. Lösungsmitteln gearbeitet und andererseits das in der Literatur verwendete 3-Chlorpropyltrimethoxysilan gegen das in der nukleophilen Substitution reaktivere, ebenfalls kommerziell erhältliche 3-Iodpropyltrimethoxysilan ersetzt. Als Lösungsmittel für die Synthesen wurde abs. Acetonitril gewählt, da es die nukleophile Substitution des S_N2-Typs als aprotisches polares Lösungsmittel begünstigt.^[155] Alle in dieser Arbeit auf Pyridinderivaten basierenden Linkersysteme wurden ausgehend von 3-Iodpropyltrimethoxysilan in einer nukleophilen Substitution mit dem entsprechenden Pyridinderivat in sehr guten bis mäßigen Ausbeuten (Schema 4) dargestellt. Da Trimethoxysilane empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und höheren Temperaturen sind, muss ein Kompromiss zwischen Reaktionszeit und -temperatur gefunden werden. Dies spielt besonders eine Rolle bei der Reaktionsführung von Verbindung **9** und der damit verbundenen Ausbeute. Ist der Beginn einer Zersetzung zu beobachten, kann das gewünschte Produkt nur noch schwer aufgereinigt werden und die vollständige Zersetzung droht.

Bei der nukleophilen Substitution des S_N2-Typs ist zu erwarten, dass die Nukleophilie mit der Basizität des Nukleophils verknüpft ist.^[167] Die Basizität der Edukte verhält sich wie folgt: 2,4,6-Trimethylpyridin $pK_B = 7.31$, Pyridin $pK_B = 8.77$, 4-Methylpyridin $pK_B = 9.01$, Chinolin $pK_B = 9.01$.^[146] Dieser Trend spiegelt sich aber bei den erhaltenen Ausbeuten nicht wider. Die Sterik hat, besonders bei 2,4,6-Trimethylpyridin, den größeren Einfluss auf die nukleophile Substitution, als die recht ähnlichen Basizitäten der Pyridinderivate, denn bei der nukleophilen

Substitution ist mit der Zunahme des sterischen Anspruchs des Nukleophils eine Abnahme der Ausbeute verbunden.^[167]

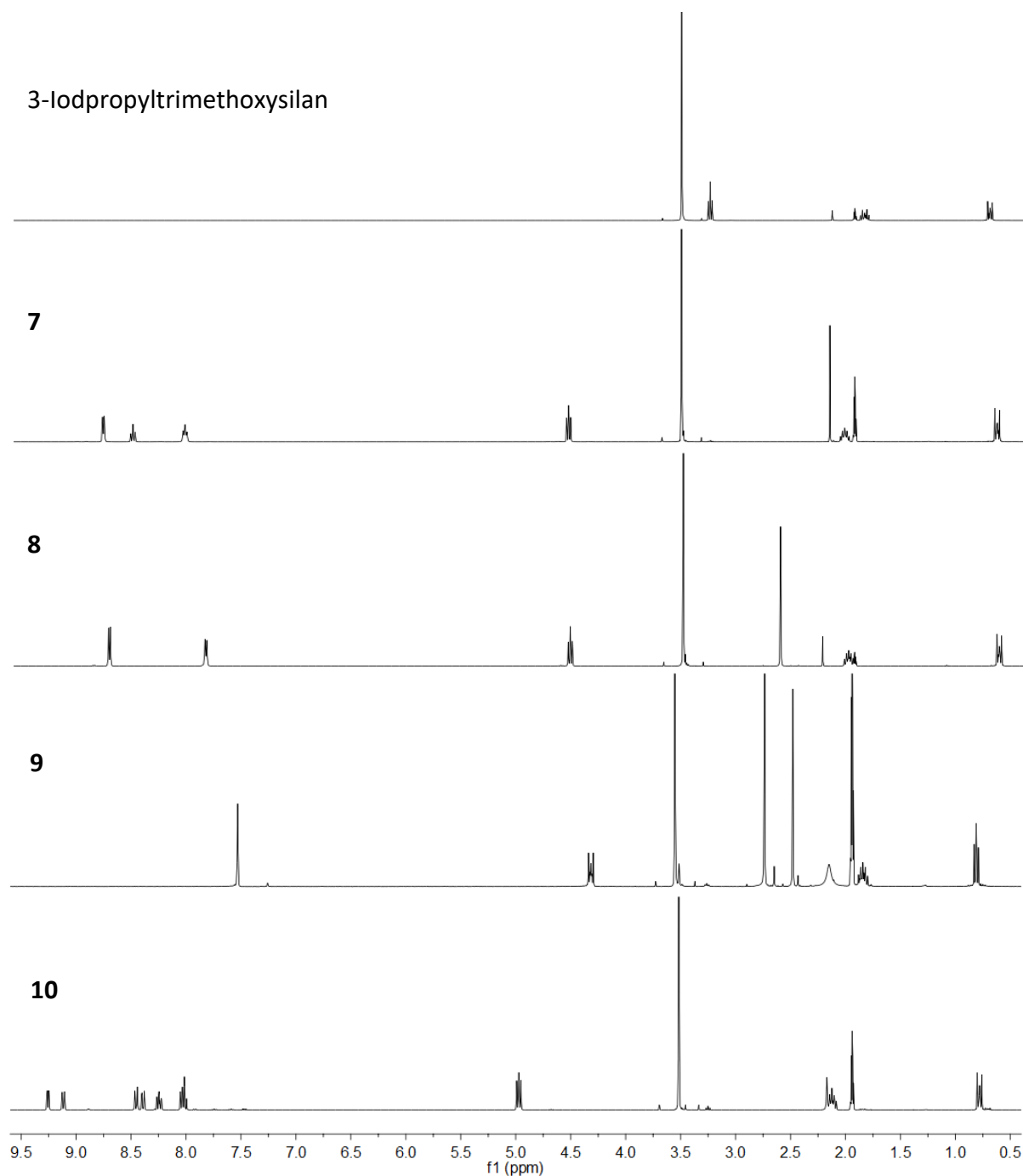


Abb. 41: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von 3-Iodpropyltrimethoxysilan mit denen von 7, 8, 9 und 10 in CD₃CN bei 400 MHz, bei 2.15 ppm Spuren von Wasser aus dem deut. Lösungsmittel.

Im Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von 3-Iodpropyltrimethoxysilan mit denen der pyridinbasierten Linkersysteme (Abb. 41) ist die erfolgreiche Substitution mit allen Pyridinderivaten eindeutig zu erkennen, denn die Protonen am Reaktionszentrum der Substitution erfahren durch die Reaktion eine deutliche Entschirmung mit Tieffeldverschiebungen von 1.06 ppm bei Verbindung 9 bis zu 1.73 ppm bei Verbindung 10. Die Protonen der verschiedenen Pyridin-

reste zeigen deutlich verschiedene Verschiebungen. In allen drei Verbindungen (**7**, **8**, **9**) befinden sich an 3- und 5-Position im Pyridinring zueinander chemisch äquivalente Protonen. Diese erfahren durch die zunehmende Substitution mit Methylgruppen und daraus folgende Stabilisierung der positiven Ladung durch den positiven induktiven Effekt^[168] eine stärkere Abschirmung und somit verschieben sich die dazugehörigen Signale zu höherem Feld von 8.04 ppm bei Verbindung **7** über 7.85 ppm bei Verbindung **8** zu 7.53 ppm bei Verbindung **9**. Verbindung **10** erhält ebenfalls gegenüber Verbindung **7** eine Stabilisierung der positiven Ladung durch den positiven mesomeren Effekt des anellierten Benzolrings. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Verschiebung des Multipletts des Protons in 3-Position des Benzo[b]pyridin-systems bei 8.05–7.99 ppm wider. In diesem Multiplett ist ebenfalls das Signal des Protons in 6-Position enthalten.

Es wurden fünf unterschiedliche Pyridinderivatlinker synthetisiert, die sich aufgrund ihres sterischen Anspruchs des Pyridinsubstituenten und der Stabilisierung der Ladung unterscheiden. Dies könnte zu entscheidenden Unterschieden bei der Funktionalisierung der heterogenen Materialien führen.

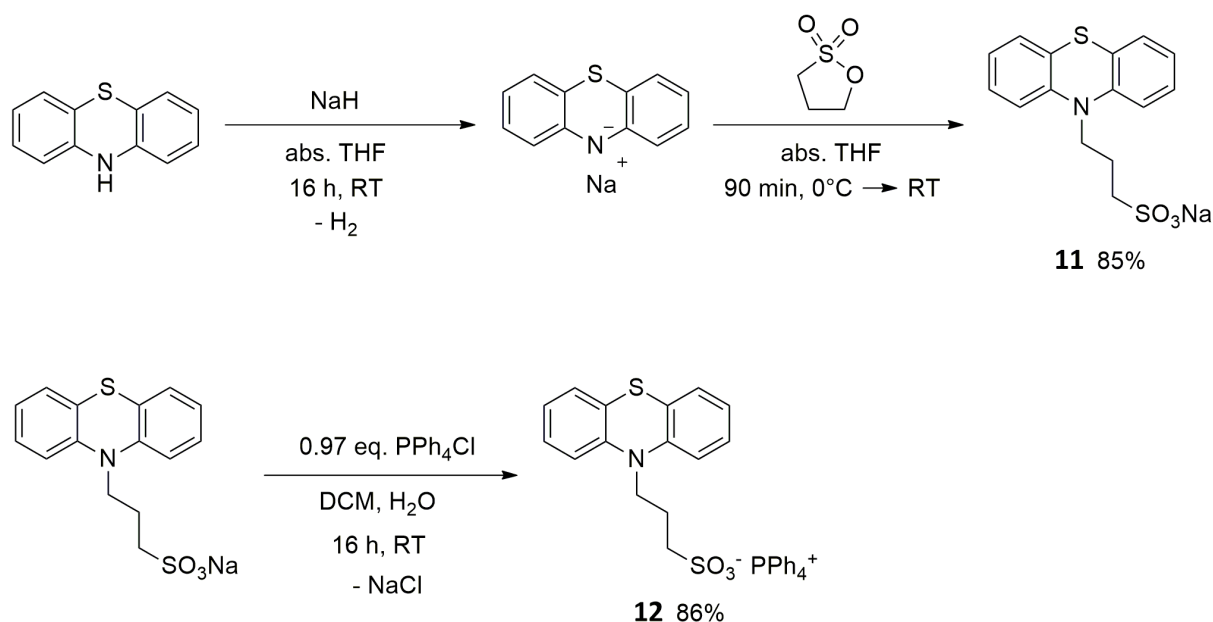
3.2 Synthese der Salze für den Ionenaustausch auf dem heterogenen Material

In diesem Kapitel werden die Verbindungen für den Ionenaustausch auf dem heterogenen Material vorgestellt. Diese bringen die eigentliche Funktionalität in das Material. Dabei ist zu beachten, dass diese Verbindungen für einen erfolgreichen Ionenaustausch als Natriumsalze vorliegen sollten, da Natriumsulfonate sehr gut wasserlöslich sind.^[169,170] Diese gute Wasserlöslichkeit stellt aber für die Untersuchung der Verbindungen in Lösung eine Schwierigkeit dar, da diese folglich schlecht in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Daher wurde für die Untersuchungen in Lösung das kleine, harte Natriumion gegen das große, weiche Tetraphenylphosphoniumion ausgetauscht.

3.2.1 *N*-Phenothiazinylpropansulfonat

Hier wurde die literaturbekannte Syntheseroute für Natrium-*N*-phenothiazinylpropansulfonat (**11**) gewählt, bei der Natriumphenothiazid mit Propan-1,3-sulton unter Ringöffnung des Sultons alkyliert wird.^[113] Im Gegensatz dazu hätte auch die Syntheseroute verwendet werden können, bei der das Natriumphenothiazid mit 1,3-Dibrompropan alkyliert und anschließend

mit Natriumsulfit sulfoniert wird.^[171] Die erste Syntheseroute wird aufgrund ihrer deutlich besseren Atomökonomie und ihrer nur einmaligen Aufarbeitung bevorzugt.



Schema 5: Verwendete Syntheseroute für Natrium-*N*-phenothiazinylpropansulfonat mit anschließendem Ionenaustausch.

Im Folgenden werden die Optimierung der Synthese und besonders die Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung beschrieben. Natrium-*N*-phenothiazinylpropansulfonat (**11**) wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Marzocchi et al.* synthetisiert, dabei wurde im Gegensatz zur Literatur ein minimaler Überschuss an Phenothiazin (1.1 eq.) verwendet, wohingegen dort mit einem leichten Überschuss an Natriumhydrid in Öl (1.1 eq.) gearbeitet wurde.^[113] Phenothiazin wurde in abs. THF gelöst und für 16 h mit Natriumhydrid in Öl deprotoniert. Aus einer grau gefärbten Suspension bildete sich eine intensiv orange gefärbte. Die in der Literatur angegebene Reaktionszeit von 60 min ist deutlich zu kurz, da die langsame Gasentwicklung nach 60 min noch nicht beendet und die Suspension noch grau gefärbt war. Die Suspension wurde, wie auch in der Literatur beschrieben, auf 0 °C gekühlt und die Lösung aus Propan-1,3-sulton in abs. THF wurde zugegeben. Dabei änderte sich die Farbe der Suspension von orange zu hellgrün. Bei Raumtemperatur löste sich der Feststoff auf und nach ca. 1 h fiel ein sehr voluminöser, hellgrüner Feststoff aus. Der Feststoff konnte aufgrund seiner Konsistenz nicht unter Schutzgas filtriert werden und deshalb wurde zügig an der Luft filtriert. Dabei wurden zunächst nicht umgesetztes Phenothiazin und Propan-1,3-sulton mit abs. THF aus dem Feststoff gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff mit reichlich THF und Diethylether gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Mit einer Ausbeute von 85%

wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Die in der Literatur angegebene Aufarbeitung in Ethanol (90%) erwies sich als ungeeignet, wegen der Löslichkeit von Rohprodukt und Produkt in Ethanol und Wasser. Die gelösten Verunreinigungen waren nur schwer von dem gelösten Produkt (**11**) zu trennen, weil das Rohprodukt nur schwer und das aufgereinigte Produkt nur mäßig in Ethanol (99%) löslich sind. Somit musste die Reaktionsführung optimiert werden. Das feuchte Rohprodukt zeigt eine größere Oxidationsempfindlichkeit als die getrocknete Verbindung **11**. Dies wurde durch eine Violettfärbung des feuchten Rohprodukts an der Luft und eine Signalverbreiterung im ^1H -NMR-Spektrum (im Anhang, Abb. 187) sichtbar, daher sollte die Aufarbeitung zügig durchgeführt werden. Somit erwiesen sich Ansatzgrößen von bis zu 27 mmol (5.4 g Phenothiazin) bei der oben beschriebenen Aufarbeitung als gut handhabbar.

Bei dem anschließenden Ionenaustausch wurde das *N*-Phenothiazinylpropansulfonat als Natriumsalz (**11**) in Wasser und 0.97 Äquivalente Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan gelöst. Der Überschuss an Phosphoniumsalz soll verhindern, dass im Rohprodukt nur schwer zu entfernende Verunreinigungen mit diesem Edukt vorliegen. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und anschließend wurden die Phasen getrennt. Das *N*-Phenothiazinylpropansulfonat befand sich anschließend in der organischen Phase. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat statt mit Natriumsulfat getrocknet, um keine Natriumionen in das Produkt einzutragen. Es wurde das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 86% als farbloser, hoch voluminöser Feststoff erhalten.

Der erfolgreiche Ionenaustausch lässt sich mit der freien Transportenergie ΔG_t° für das Bestreben der Ionen, aus der wässrigen in die Dichlormethanphase überzugehen, erklären. Diese Energie (Tab. 2) ist für drei der vier am Ionenaustausch beteiligte Ionen bekannt.^[172] Dabei zeigt sich, dass das Natriumkation mit einem deutlich positiven Wert für ΔG_t° kein Bestreben in die Dichlormethanphase überzugehen hat.^[172] Dies ist konsistent mit der guten Solvation als kleines hartes Ion in Wasser, was sich in der Hydratationsenergie mit -406 kJ/mol widerspiegelt.^[173] Das deutlich weichere und größere Ion Tetraphenylphosphoniumion hat einen deutlichen negativen Wert für ΔG_t° und somit einen Bestreben in die Dichlormethanphase überzugehen, da es keine gute Solvation in der wässrigen Phase mit einer deutlich niedrigeren Hydratationsenergie gegenüber des Natriumions erfährt (Tab. 2). Das Chloridion besitzt ebenfalls einen positiven Wert für die Transportenergie und erfährt

eine gute Solvation mit einer Hydratationsenergie von -384 kJ/mol und strebt somit den Verbleib in der wässrigen Phase an. Für das eigentlich interessante Ion, *N*-Phenothiazinylpropansulfonat, liegen keine thermodynamischen Daten vor. Lediglich kann der Ionenradius aus den Kristallstrukturen für **11** und **12** abgeschätzt werden. Aber da der Ionenaustausch der Kationen erfolgreich war, muss die freie Transportenergie für das Sulfonat einen kleineren Wert als die des Chloridions aufweisen. Eine Stabilisierung des Sulfonats in Dichlormethan ist durch den großen unpolaren Phenothiazinbaustein möglich.

Tab. 2: Freien Transportenergie ΔG_t° ^[172], die Hydratationsenergie ΔG_{hydr} und Ionenradien für die ausgewählten Ionen.

Ion	$\Delta G_t^{\circ}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{hydr}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ionenradien / ppm
Na^+	13.85 ± 0.40	-406 ^[173]	116 ^[174]
PPh_4^+	-7.19 ± 0.40	-157 ^[175]	420 ^[175]
Cl^-	11.85	-384 ^[173]	167 ^[174]

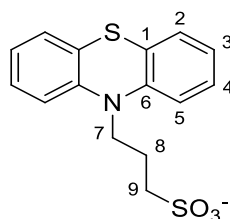


Abb. 42: Nummerierung der Kohlenstoffatome des Anions für die Zuordnung der NMR-Signale.

Die NMR-Spektren der beiden Phenothiazinylpropansulfonatsalze wurden in $\text{DMSO-}d_6$ vermessen (Abb. 43, oben, Mitte, Abb. 44). Dabei überlagert das $\text{DMSO-}d_6$ -Signal im ^1H -NMR-Spektrum des Phosphoniumsalzes (Abb. 43, Mitte) das Signal der Protonen am Kohlenstoffatom 9. Der Wechsel des deuterierten Lösungsmittels (Abb. 43, Vgl. Mitte, unten) führt zu deutlich größeren Verschiebungen der Signale als die Variation der Kationen (Abb. 43, Vgl. oben, Mitte). In den ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Phenothiazinsalze liegen die Signale des Anions in $\text{DMSO-}d_6$ bei den gleichen Verschiebungen (Abb. 44). Die Protonensignale des Phosphoniumkations sind deutlich separiert von den Signalen des Phenothiazinbausteins im Gegensatz zu den jeweiligen Kohlenstoffsignalen.

Im ^1H -NMR-Spektrum erfährt das Proton 4 die stärkste Entschirmung für das Anion gefolgt von den Protonen 2 und 5. Die größte Abschirmung im Phenothiazinbaustein erfährt das Proton 3. Die Signale der Propylkette zeigen ebenfalls die erwarteten chemischen Verschie-

bungen. Dabei erfahren die Protonen 7 die größte Entschirmung gefolgt von den Protonen 9 aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffatoms gegenüber dieser des Schwefelatoms.^[176] Die Protonen am Kohlenstoffatom 8 erfahren eine leichte Entschirmung von ca. 0.7 ppm gegenüber den inneren Protonen in linearen unsubstituierten Alkanen ($\delta \approx 1.30 \text{ ppm}^{[176]}$).

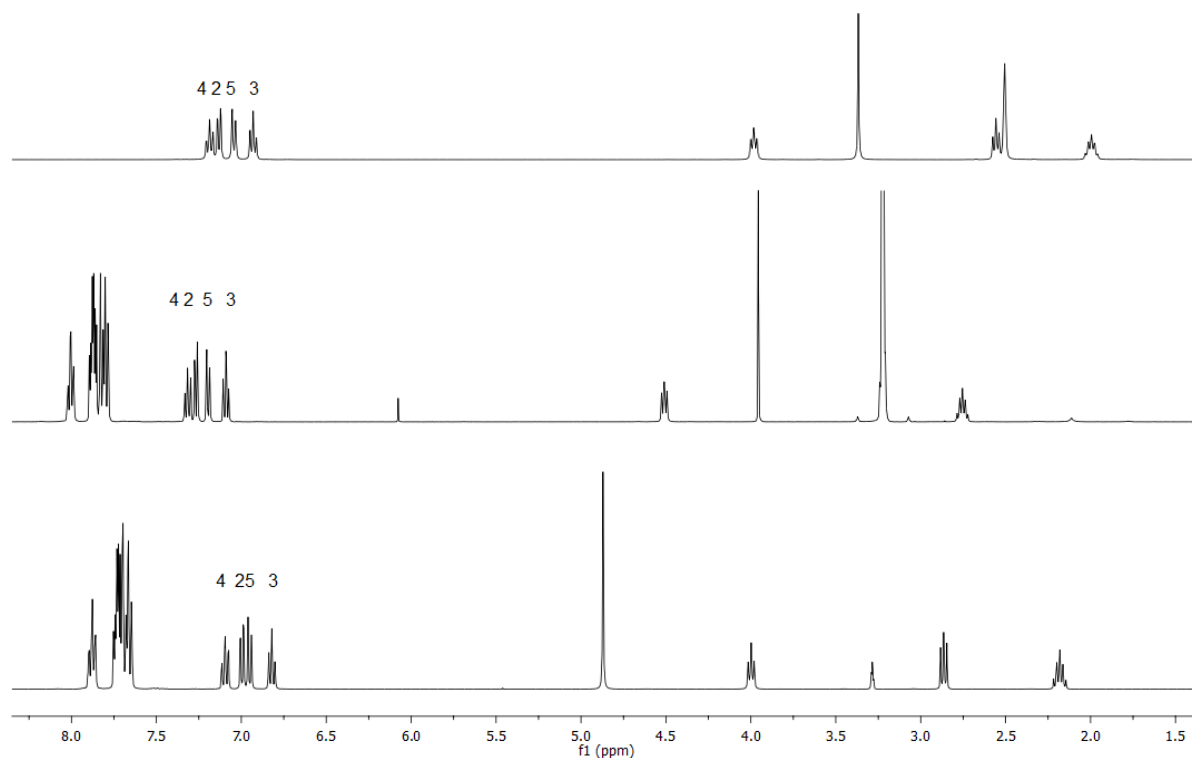


Abb. 43: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 11 (oben in $\text{DMSO-}d_6$) und 12 (Mitte in $\text{DMSO-}d_6$, unten in CD_3OD) bei 400 MHz, bei $\sim 3.3 \text{ ppm}$ Signal von H_2O aus dem deut. Lösungsmittel, Zuordnung der Signale der Protonen des Phenothiazinrestes.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Phosphoniumsalzes (Abb. 44, unten) wird deutlich durch das Tetraphenylphosphoniumkation geprägt, da die Signale zu diesem Kohlenstoffatomen eine Kopplung zu ^{31}P aufweisen.

Das Signal mit der größten Tieffeldverschiebung bei 144.7 ppm wird dem Kohlenstoffatom 1 zugeordnet. Das Kohlenstoffatom 2 erfährt die größte Abschirmung der Kohlenstoffatome des Phenothiazinbausteins bei 115.8 ppm. Die Signale der Propylkette befinden sich im Bereich von 49 – 23 ppm. Die beiden äußeren Kohlenstoffatome erhalten eine ähnliche Entschirmung aufgrund ihrer direkten Substituenten. Mittels 2D-NMR-Spektren (Abb. 189) konnten die Signale bei 48.6 ppm dem Kohlenstoffatom 9 und bei 45.7 ppm dem Kohlenstoffatom 7 zugeordnet werden.

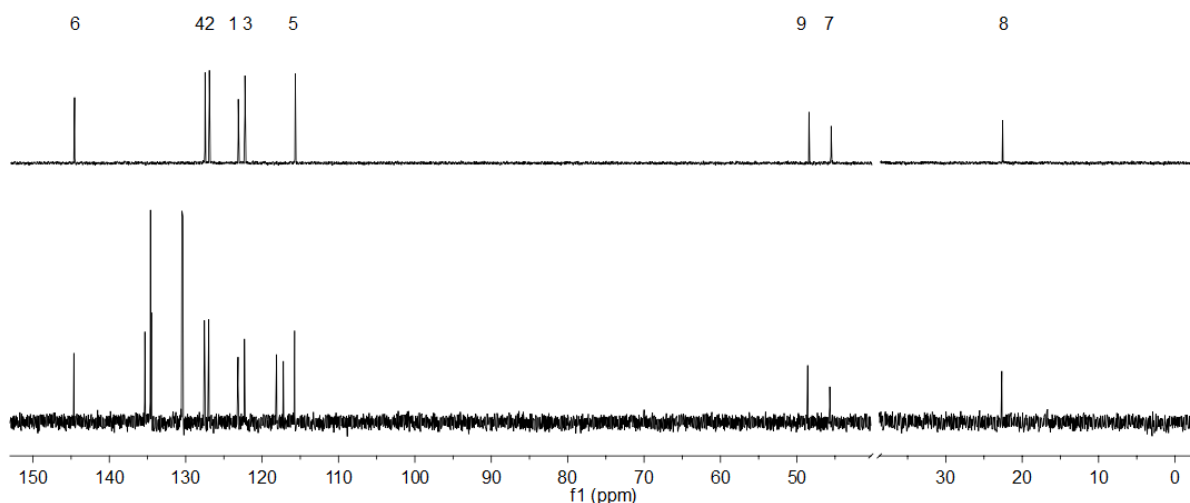


Abb. 44: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **11** (oben) und **12** (unten) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet, Zuordnung der Signale der Kohlenstoffatome von **11**.

Mittels Cyclovoltammetrie lassen sich die elektrochemischen Eigenschaften der Phenothiazin-salze untersuchen. Sie zeigen eine reversible Oxidation (Abb. 45, Abb. 46). Diese lässt sich der Einelektronenoxidation der Phenothiazineinheit zur Radikalspezies zuordnen.^[80] In Lösung zeigt **11** zusätzlich eine irreversible Reduktion ab einer kathodischen Spannung von -1.5 V gegen Fc / Fc^+ (Ferrocen/Ferrocenium).

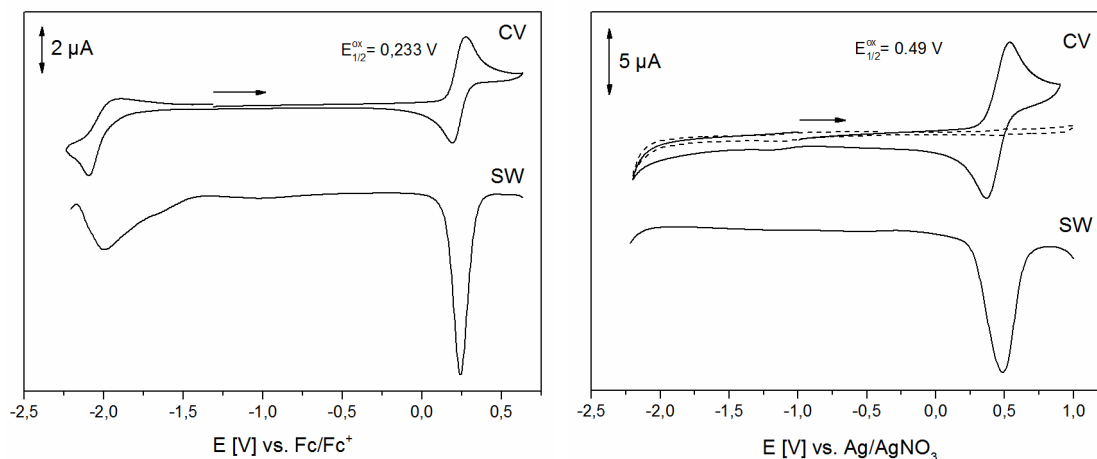


Abb. 45: Cyclovoltammogramm des Natriumsalzes **11** gemessen in Acetonitril-Lösung gegen Ferrocen / Ferrocenium (links) und als Feststoff an einer GC-Elektrode in Dichlormethan gegen Silber / Silbernitrat, unbeladene GC-Elektrode (rechts, ---), jeweils mit Square-Wave-Voltammetrie.

Das Halbstufenpotential ist üblicherweise abhängig von der Referenzelektrode^[177]: So zeigt das Natriumsalz in Lösung ein Halbstufenpotential von 233 mV gegen Fc / Fc^+ in Acetonitril, was vergleichbar mit anderen Phenothiazinderivaten ist.^[80,178] In Dichlormethan zeigt das Natriumsalz als Feststoff ein Halbstufenpotential von 490 mV gegen $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$ (Silber / Silbernitrat) in Dichlormethan. Dieser Wert wird zum Vergleich für die funktion-

alisierten Materialien benötigt. Das Tetraphenylphosphoniumsalz weist ein kationisches Spitzenpotential von 470 mV und ein anionisches Spitzenpotential von 400 mV gegen Ag / AgNO₃ auf, woraus sich als Mittelwert ein Halbstufenpotential^[177] von 435 mV ergibt. Die Differenz der Spitzenpotentiale liegt hier bei 70 mV und das Verhältnis der Spitzenströme beträgt 1.08. Somit sollte es sich auch hierbei um einen reversiblen Redoxprozess handeln, auch wenn sich diese Betrachtung auf Messungen in Lösung bezieht.^[179]

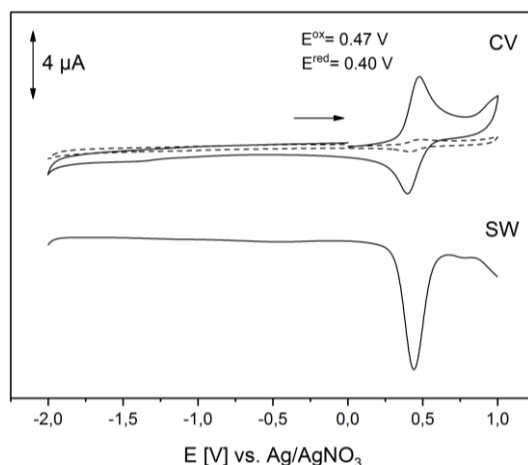


Abb. 46: Cyclovoltammogramm des Phosphoniumsalzes 12 gemessen an einer GC-Elektrode gegen Silber/Silbernitrat in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (---) und Square-Wave-Voltammetrie.

Diese Feststoffmessungen lassen sich nur schwer mit Messungen in der Literatur vergleichen, da die Messbedingungen auf die zu untersuchenden Systeme optimiert wurden. Sie liegen unterhalb der gemessenen Werte verschiedener Phenothiazinderivate von Zhou, AK Thiel^[91] und Morishima et al.^[77] mit Halbwertpotentialen um 700 mV gegen Ag / AgCl (Silber / Silberchlorid) in Acetonitril.

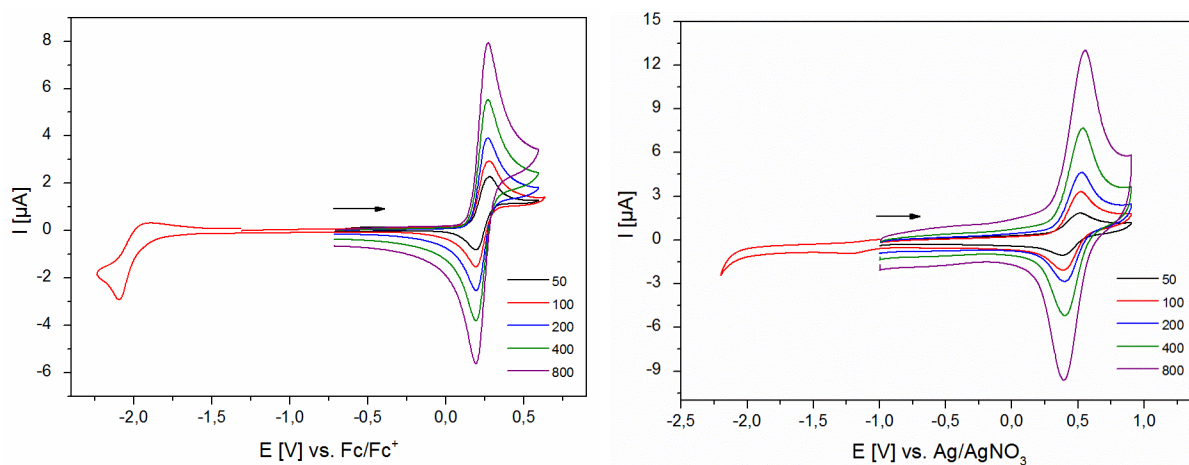


Abb. 47: Multiscan-Cyclovoltammogramme des Natriumsalzes 11 mit Variation der Scangeschwindigkeit in mV/s.

Das Verhalten des Natriumsalzes ist bei der Variation der Scangeschwindigkeiten in der cyclovoltammetrischen Messung unabhängig vom Messaufbau. Dabei bleibt das Halbstufen-

potential nahezu konstant und die Stromstärke ändert sich nahezu proportional zur Wurzel der Scangeschwindigkeit. Dies sind Merkmale für einen reversiblen Redoxprozess.^[179]

Aus einer gesättigten ethanolischen Lösung konnten von dem Natriumsalz (**11**) für die Röntgenstrukturanalyse geeignete nadelförmige Kristalle erhalten werden. Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Ethanolmolekül pro Wiederholungseinheit. Dies spiegelt sich in der dazugehörigen Elementaranalyse (Tab. 3) ebenfalls wider.

Tab. 3: Elementaranalyse zu Verbindung 11.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	52.05	5.08	3.58	16.49
$C_{15}H_{14}NO_3S_2Na$	ber.:	52.47	4.11	4.08	18.67
$\cdot 1.0 C_2H_5OH$	ber.:	52.43	5.18	3.60	16.46

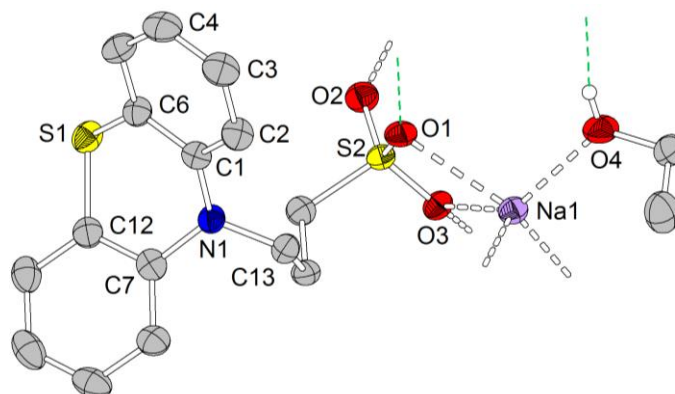


Abb. 48: Röntgenstruktur von 11 mit ausgewählten Abständen [Å] und -winkeln [°]: S2-O1 1.464(3), S2-O2 1.448(3), S2-O3 1.469(2), Na1-O1 2.497(3), Na1-O3 2.494(3), Na1-O4 2.300(3), Na1-O2 2.291(3), Na1-O3 2.307(3), Na1-O2 2.291(3), Na1-O3 2.306(3); O1-S2-O2 113.83(16), O1-S2-O3 109.37(15), O2-S2-O3 114.16(16), O1-Na1-O3 57.31(8), O1-Na1-O4 103.59(11), O1-Na1-O2 97.85(10), O1-Na1-O3 149.61(10), O3-Na1-O4 128.16(12), O3-Na1-O2 118.64(11), O3-Na1-O3 92.59(7), O4-Na1-O2 111.09(12), O4-Na1-O3 98.57(11), O2-Na1-O3 93.22(11).

Das Natriumion ist fünffach koordiniert. Dabei wird es von einem Sauerstoffatom des Lösungsmittels und vier weiteren, die von drei Sulfonateinheiten zur Verfügung gestellt werden, koordiniert. (Abb. 49).

Die beiden anellierten Benzolringe sind nahezu planar, denn der größte Torsionswinkel (C1-C2-C3-C4) im Ring beträgt $2.5(6)^\circ$ und sie zeigen die für Benzol typischen Bindungswinkel von um die 120° und Bindungslängen von 1.39 Å .^[180] Die beiden Benzolringe klappen in die gleiche Richtung von dem mittleren für den Phenothiazinbaustein typisch wannenförmigen

Sechsring weg, dabei beträgt der Winkel, der aus den Ebenen der anellierten Benzolringe gebildet wird, 135.3° . Die beiden Spitzen der Wanne werden durch die beiden Heteroatome N1 und S1 gebildet, sie befinden sich fast in den Ebenen der anellierten Benzolringe, mit Torsionswinkeln im Betrag von $175.7(3)^\circ$ bis $178.3(3)^\circ$. Das Stickstoffatom N1 befindet sich symmetrisch zwischen den beiden im Ring benachbarten Kohlenstoffatomen mit N1-C1-Abstand von 1.414 \AA und N1-C7-Abstand von 1.417 \AA . Der dazugehörige C1-N1-C7-Bindungswinkel beträgt $117.1(3)^\circ$ und stellt so den kleinsten der drei C-N-C-Bindungswinkel (C1-N1-C13 $120.1(3)^\circ$, C7-N1-C13 $119.8(3)^\circ$) dar. Diese Bindungswinkel sind somit deutlich größer als der H-N-H-Bindungswinkel des Ammoniaks mit 107.3° ^[181], was auf die unterschiedlichen Geometrien zurückzuführen ist. Das Stickstoffatom ist in Phenothiazinderivaten nahezu planar von den Substituenten umgeben^[182] und im Ammoniak bildet das Stickstoffatom die Spitze einer Pyramide.^[181] Die zu C1-N1-C7 analogen Bindungswinkel sind in den Kristallstrukturen des Chlorpromazins mit $118.4(5)^\circ$ ^[183] und im *N*-2-Propinylphenothiazin mit 120.06° ^[184] die größten der das Stickstoffatom umgebenden Winkel, aber die dazugehörigen N-C-Bindungslängen (im Chlorpromazin 1.40 \AA und 1.41 \AA ^[183], im *N*-2-Propinylphenothiazin 1.415 \AA und 1.416 \AA ^[184]) stimmen bei allen drei Strukturen überein. Im *N*-Ethylphenothiazin ist der C1-N1-C7 entsprechende Winkel mit $116.7(2)^\circ$ ebenfalls der kleinste der das Stickstoffatom umgebenden Winkel.^[182] Das Schwefelatom S1 befindet sich ebenfalls symmetrisch zwischen seinen benachbarten Kohlenstoffatomen mit Bindungslängen von 1.764 \AA (S1-C6) und von 1.773 \AA (S1-C12). Der C-S-C-Bindungswinkel beträgt 97.57° und ist somit ebenfalls deutlich größer als der H-S-H-Winkel im Schwefelwasserstoff mit 92.3° .^[185] Eine gleichartige Umgebung für S1 weisen ebenfalls die Kristallstrukturen des *N*-Ethylphenothiazins (S-C: 1.765 \AA , 1.767 \AA ; C-S-C: $97.4(1)^\circ$)^[182] und Chlorpromazins (S-C: je 1.75 \AA ; C-S-C: $97.3(3)^\circ$)^[183] auf.

In der Sulfonateinheit liegen die S-O-Abstände zwischen 1.45 \AA und 1.46 \AA und die dazugehörigen Bindungswinkel betragen 109.37° (O1-S2-O3), 113.83° (O1-S2-O2) und 114.16° (O2-S2-O3). Sie werden durch die Koordination zum Natriumion geprägt. Vergleichbare Abstände und Winkel weisen ebenfalls die Sulfonateinheiten im Natrium-2-mercaptoethansulfonat^[186] und im Cäsiumtosylat^[187] auf. Die Umgebung des Natriumions kann als verzerrt quadratisch pyramidal beschrieben werden, dabei bildet das Sauerstoffatom O2 die Spitze. Oder das Natriumion besitzt eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung, wenn die beiden gegenüberliegenden Sauerstoffatome O3 und O4 die Spitzen darstellen (Abb. 49, Ausschnitt). Die meisten Winkel liegen um die 100° , daher sollte die Koordination als

quadratisch pyramidal beschrieben werden, da bei der idealen quadratischen Pyramide alle Winkel bei 100° liegen,^[188] auch wenn der kleinste O-Na1-O-Winkel 57.32° und der größte Winkel 149.61° betragen. Der größte und der kleinste dieser Winkel werden durch die Sauerstoffatome O1 und O3 aufgespannt. Der kleinste Winkel wird durch die Sauerstoffatome einer Sulfonateinheit aufgespannt und der größte durch die Sauerstoffatome zweier Sulfonateinheiten gebildet. Alle Na-O-Abstände in Verbindung **11** befinden sich zwischen 2.29 Å und 2.49 Å. Eine Fünffachkoordination des Natriums wird ebenfalls in der Kristallstruktur des Natrium-3,5-dimethylpyrazol-4-sulfonats beobachtet. Dort ist das Natriumion verzerrt trigonal bipyramidal von den drei Sauerstoffatomen einer Sulfonateinheit und zwei Sauerstoffatomen der zwei Wassermoleküle umgeben.^[189] In der Kristallstruktur des Natriumdimethylammoniobutansulfonats ist das Natriumzentrum quadratisch pyramidal mit fünf Sauerstoffatomen koordiniert, dabei werden die Sauerstoffatome von vier Sulfonatgruppen und einem Wassermolekül zur Verfügung gestellt.^[190]

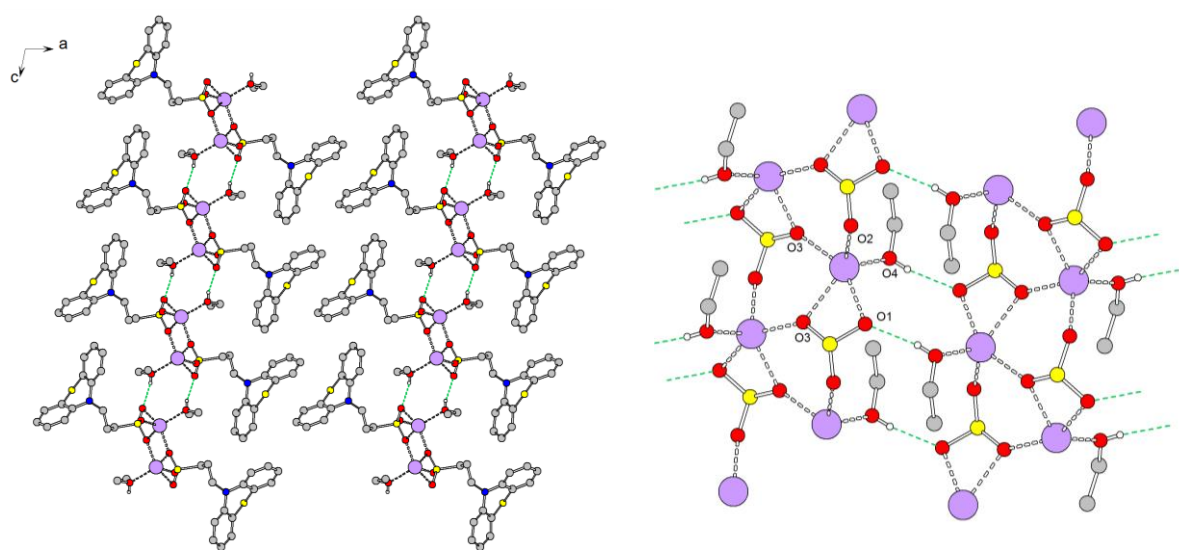


Abb. 49: Packungsdiagramm von **11** und Ausschnitt zur Veranschaulichung der Koordinationsumgebung der Natriumionen, mit koordinativen Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen, O4H...O1 2.0550(7) Å (---, grün).

Im Packungsdiagramm (Abb. 49) wird deutlich, dass es im Kristall Schichten mit polarem Kern aus Natriumkomplexen und unpolare Hülle aus den Phenothiazinbausteinen gibt. Die Natriumkationen werden über die Sulfonate miteinander verbrückt, so entsteht ein strangförmiges Koordinationspolymer in einer Richtung der polaren Ebene und so werden die kürzesten interionischen Abstände erhalten. Der kürzeste Na-Na-Abstand beträgt 4.225 Å und der kürzeste N1#1-N1#2-, wie auch der kürzeste S2#1-S2#2-Abstand betragen 5.761 Å (Abb. 50). Senkrecht zu dieser Richtung der Ebene werden die Stränge des Koordinationspolymers

über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken von 2.055 Å zwischen der Hydroxygruppe des Ethanols (O4H) und einem koordinierten Sauerstoffatom der Sulfonateinheit (O1) zu Schichten verbunden.

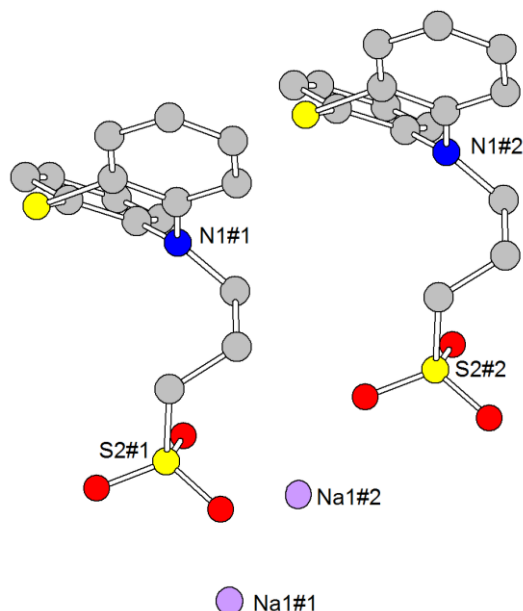


Abb. 50: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände [Å]: N1#1-N1#2 5.761, S2#1-S2#2 5.761, S2#1-Na1#2 3.036, Na1#1-Na1#2 4.225.

Ein ähnliches Packungsmotiv zeigt die Struktur des Natrium-3,5-dimethylpyrazol-4-sulfonats,^[189] denn dort gibt es ebenfalls polare ionische Stränge aus Natrium-Sulfonat-komplexen und unpolare Stränge des Pyrazolbausteins, auch wenn die Pyrazolgruppen über Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken. Die kürzesten Na-Na-Abstände liegen bei 4.022 Å und 4.929 Å.^[189] Die Phenothiazineinheiten in **11** treten nicht in bindende Wechselwirkung zueinander, aber die kürzesten Na-Na-Abstände sind in beiden Verbindungen vergleichbar. In der Kristallstruktur des Natriumdodecylsulfat-Monohydrats findet sich ebenfalls das gleiche Packungsmotiv wieder, denn zwei Schichten aus Anionen in Richtung der b-Achse sind von ionischen Strängen aus Natrium-Sauerstoffkomplexen umgeben. Die Dodecylreste der Anionen wechselwirken ebenfalls nicht miteinander.^[191]

Das Phosphoniumsalz (**12**) konnte ebenfalls kristallisiert werden, dabei wurden zwei unterschiedliche Modifikationen aus zwei unterschiedlich konzentrierten Dichlormethanolösungen mittels Gasphasendiffusion von Diethylether erhalten. Beide Modifikationen liegen in einer monoklinen Raumgruppe vor. Die in dieser Arbeit als Modifikation 1 (Mod 1) bezeichnete Modifikation kristallisiert in der gleichen Raumgruppe wie das Natriumsalz ($P2_1/n$) und die Modifikation 2 (Mod 2) in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Röntgenstruktur der Mod 1 (Abb. 51) zeigt im Gegensatz zur dieser der Mod 2 keine Fehlordnung der Sauerstoff-

atome der Sulfonatgruppe (Abb. 52). Der offensichtlichste Unterschied zwischen beiden Modifikationen zeigt sich bei der Orientierung der Kohlenstoffatome in der Propylkette des Anions im Raum, dadurch beträgt der S2-N1-Abstand 4.893 Å für Mod 1 und 4.655 Å für Mod 2. Im Vergleich dazu ist dieser Abstand im Natriumsalz **11** 4.117 Å lang.

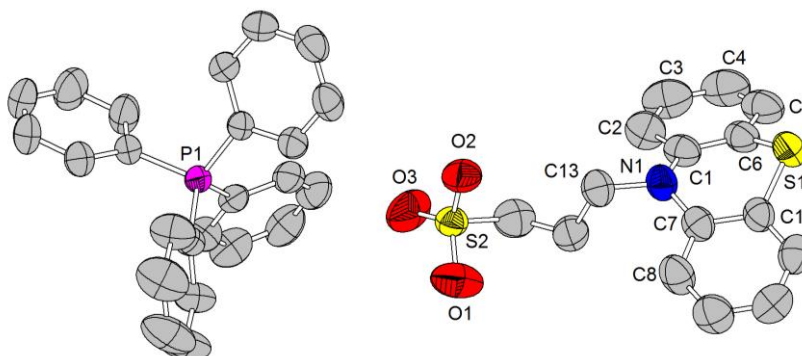


Abb. 51: Röntgenstruktur von 12 in der Modifikation 1 mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: S2-O1 1.443(3), S2-O2 1.446(3), S2-O3 1.412(3); O1-S2-O2 115.5(2), O1-S2-O3 117.5(2), O2-S2-O3 116.8(2).

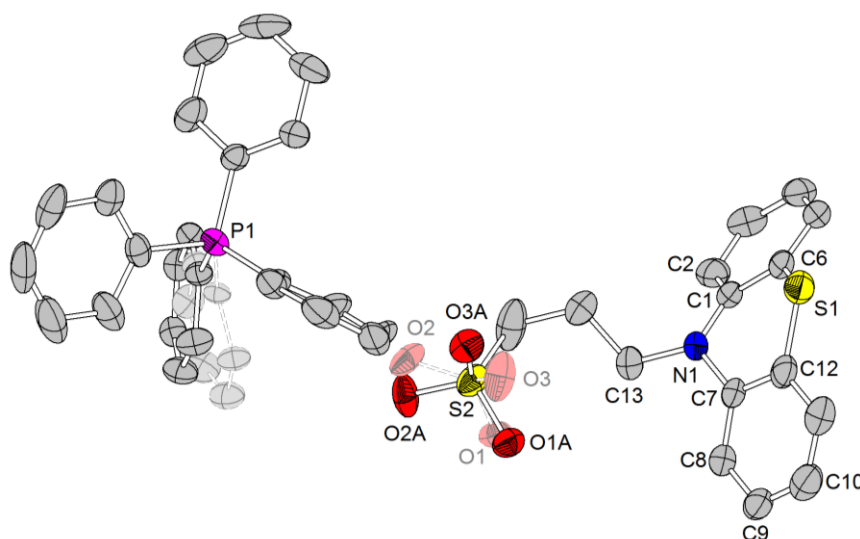


Abb. 52: Röntgenstruktur von 12 in der Modifikation 2 mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: S2-O1 1.448(4), S2-O2 1.414(5), S2-O3 1.392(4), S2-O1A 1.483(3), S2-O2A 1.488(4), S2-O3A 1.475(4); O1-S2-O2 118.2(3), O1-S2-O3 115.7(4), O2-S2-O3 117.6(3), O1A-S2-O2A 109.0(3), O1A-S2-O3A 108.9(2), O2A-S2-O3A 108.4(3).

Die anellierten Benzolringe zeigen, wie auch im Natriumsalz (**11**), C-C-C-Bindungswinkel von um die 120°, die kleinsten Winkel befinden sich um das zum Stickstoff benachbarte Brückenkopfkohlenstoffatom (C2-C1-C6 mit 118.4(3)° für Mod 1 und 117.6(4)° für Mod 2, C8-C7-C12 mit 116.2(4)° für Mod 1 und 117.7(3)° für Mod 2). Die Bindungslängen haben etwa die für Benzol typische Länge von 1.39 Å.^[180] Bei Mod 1 schwanken die Bindungslängen von 1.362 Å (C3-C4) bis 1.406 Å (C1-C6) und bei Mod 2 von 1.376 Å (C9-C10) bis 1.397(4) Å (C1-C6, C7-C8). In Mod 1 sind die beiden anellierten Benzolringe unterschiedlicher als bei Mod 2, dies spiegelt sich in der Variation der Bindungslängen und im kleinsten C-C-C-Bindungswinkel wider. Die anellierten Benzolringe stehen in die gleiche Richtung vom wannenförmigen Sechsring weg

und der Winkel zwischen den Ebenen die durch die Benzolringe aufgespannt werden beträgt für Mod 1 149.9° und für Mod 2 141° und so ist die Phenothiazineinheit in dem Phosphoniumsalz gestreckter als im Natriumsalz mit einem entsprechenden Winkel von 135.3° . Die anellierten Benzolringe liegen bei Mod 2 fast in einer Ebene mit den beiden Heteroatomen N1 und S1, wobei der Betrag der Torsionswinkel 174.45° bis 179.13° beträgt. Bei Mod 1 ragt das Schwefelatom S1 stärker aus den Ebenen der Benzolringe heraus mit Torsionswinkeln von -169.53° (C4-C5-C6-S1) und -172.80° (C10-C11-C12-S1). Das Stickstoffatom N1 liegt nahezu in den beiden Ebenen mit Torsionswinkeln von 179.75° (C3-C2-C1-N1) und -177.99° (C9-C8-C7-N1). Die C-S-Abstände sind im mittleren Ring in Mod 1 geringfügig kleiner mit 1.750 \AA (C6-S1) und 1.755 \AA (C12-S1) als in Mod 2 mit 1.773 \AA (C6-S1) und 1.760 \AA (C12-S1), aber sie sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen im Natriumsalz **11**. Die C-S-C-Winkel sind in beiden Modifikationen ähnlich und betragen 98.68° (Mod 1) bzw. 98.49° (Mod 2) und sind somit etwas größer als im Natriumsalz **11** mit 97.57° . Die C-N-Abstände sind in beiden Modifikationen nahezu identisch zu denen im Natriumsalz **11** und liegen zwischen 1.41 \AA und 1.42 \AA . Bei Mod 2 ist analog zum Natriumsalz **11** der Winkel im mittleren Sechsring des Phenothiazinbausteins zwischen C1-N1-C7 mit $117.8(2)^\circ$ der kleinste der drei C-N-C-Winkel. Im Gegensatz dazu ist in Mod 1 dieser Winkel mit $120.0(3)^\circ$ der größte der drei. Dies wird ebenfalls, wie oben erwähnt, in der Struktur des Chlorpromazins^[183] und des *N*-2-Propinylphenothiazins^[184] beobachtet.

Die Sulfonateinheit in Mod 1 zeigt zwei nahezu identische S-O-Abstände mit 1.443 \AA (S2-O1) und 1.446 \AA (S2-O2) und einen etwas kleineren S-O-Abstand mit 1.412 \AA (S2-O3). Die O-S-O-Winkel sind mit $115.5(2)^\circ$ (O1-S1-O2), $116.8(2)^\circ$ (O2-S2-O3) und $117.5(2)^\circ$ (O1-S2-O3) sehr ähnlich. In Mod 2 weist die Sulfonateinheit eine Fehlordnung im Kristall auf. Es werden S-O-Abstände zwischen 1.392 bis 1.488 \AA beobachtet und so sind diese vergleichbar mit denen in Mod 1. Zwischen dem Tetraphenylphosphoniumion und dem Phenothiazinylpropansulfonat finden bei beiden Modifikationen keine bindenden Wechselwirkungen statt, da der S2-P1-Abstand bei 5.973 \AA (Mod 1) und 6.014 \AA (Mod 2) liegt, im Vergleich wäre der S2-Na1-Abstand für das Natriumsalz **11** mit 3.036 \AA zu nennen.

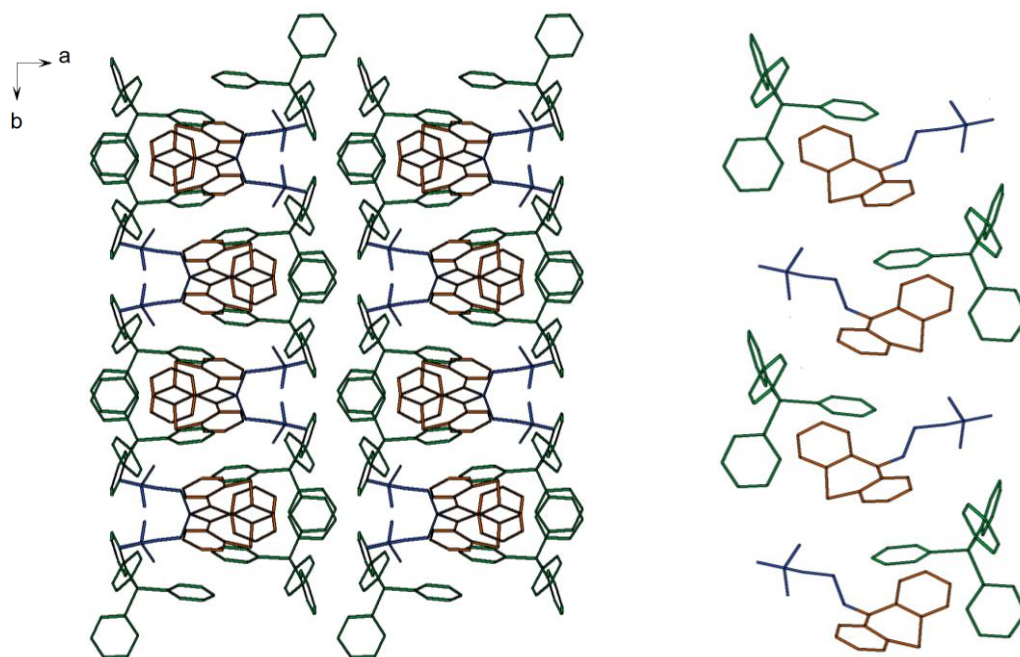


Abb. 53: Packungsdiagramm von **12** in der Modifikation 1 mit Ausschnitt entlang der c-Achse, grün: Tetraphenylphosphonium, orange: Phenothiazinbaustein, blau: Propansulfonateinheit.

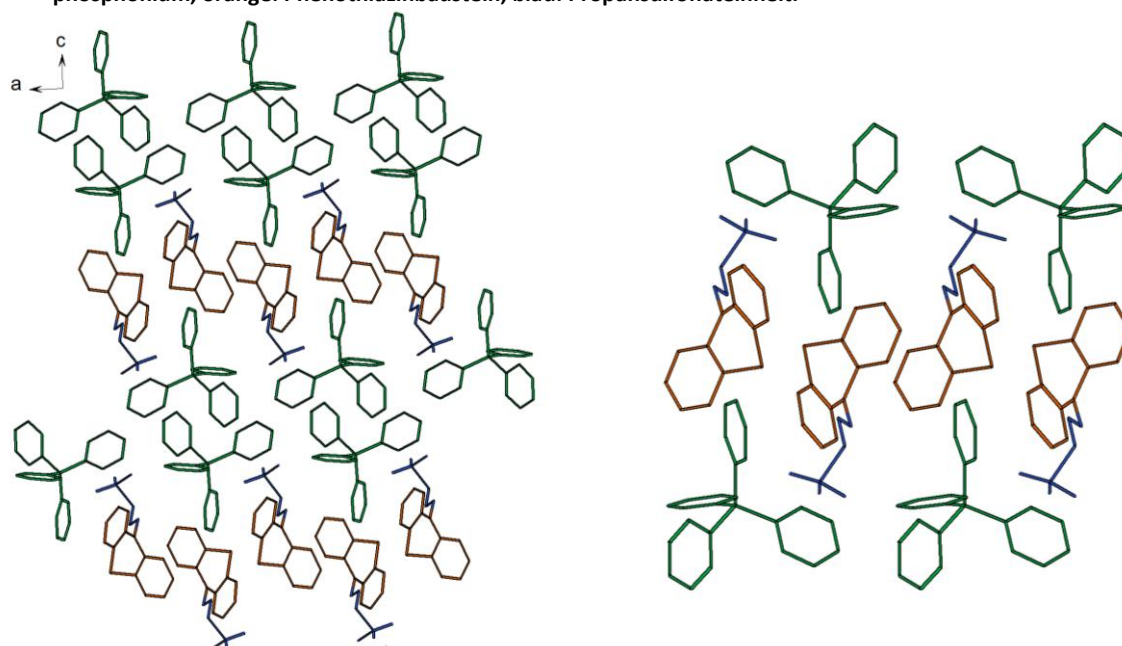


Abb. 54: Packungsdiagramm von **12** in der Modifikation 2 mit Ausschnitt entlang der b-Achse, grün: Tetraphenylphosphonium, orange: Phenothiazinbaustein, blau: Propansulfonateinheit.

Das Zellvolumen ist bei beiden Modifikationen ($3307.03(1) \text{ \AA}^3$ für Mod 1 und $3298.31(18) \text{ \AA}^3$ für Mod 2) sehr ähnlich, auch wenn die Packungsdiagramme sehr unterschiedlich erscheinen (Abb. 53, Abb. 54). In Mod 1 (Abb. 53) gibt es Stränge von **12** in Richtung der c-Achse, dabei interkalieren die Phenylgruppen der Kationen sozusagen die Stränge der Phenothiazinbausteine. Die Phenothiazinbausteine liegen in ihren Stapeln versetzt entlang der b- und c-Achse aufeinander. In Mod 2 (Abb. 54) ist entlang der a-Achse eine Schichtstruktur erkenn-

bar. Ein Strang aus Phenothiazinbausteinen ist von zwei Schichten aus Tetraphenylphosphoniumionen umgeben, da die Propansulfonateinheiten abwechselnd von dem Strang wegzeigen. Entlang der b-Achse liegen die Stränge der Anionen und Kationen jeweils direkt übereinander.

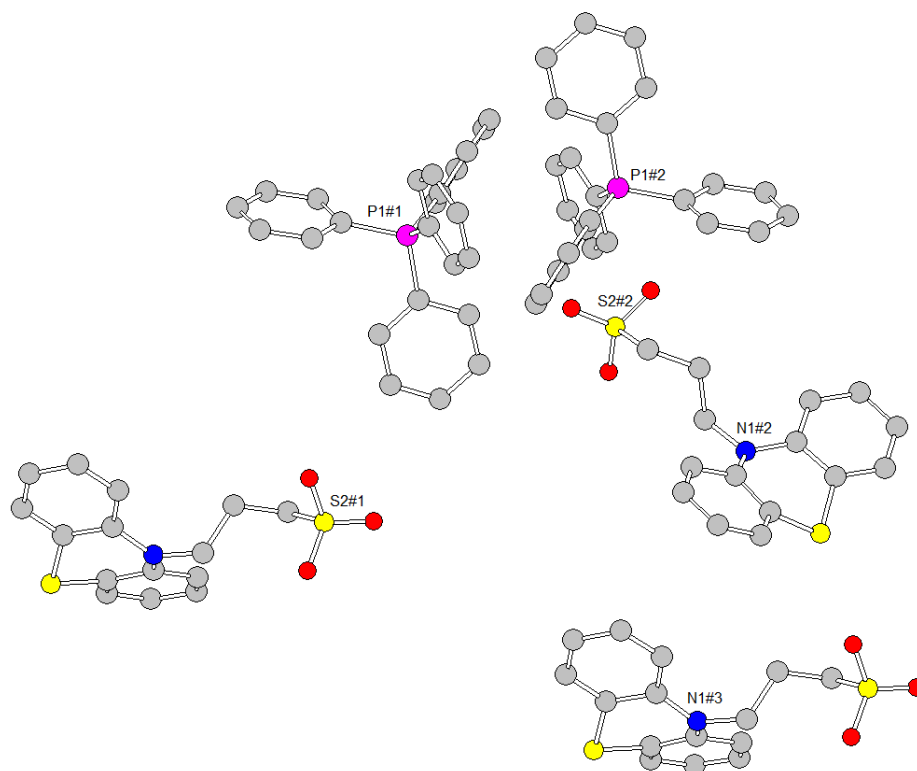


Abb. 55: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände bei Mod. 1 [Å]: N1#2-N1#3 7.377, S2#1-S2#2 9.295, S2#2-P1#2 6.014, P1#1-P1#2 8.977.

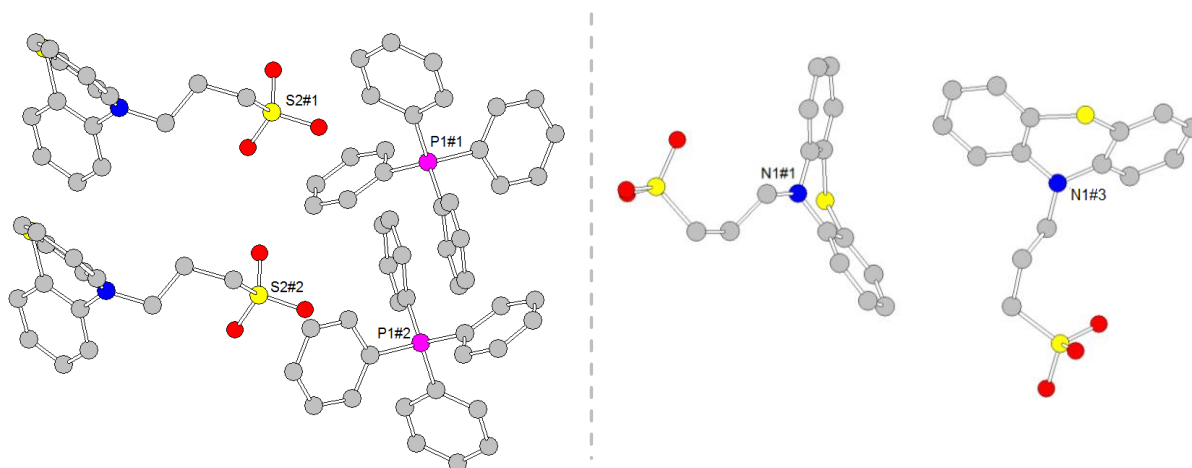


Abb. 56: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände bei Mod. 2 [Å]: N1#1-N1#2 7.553, S2#1-S2#2 9.207, S2#2-P1#2 6.516, P1#1-P1#2 7.185.

Die kürzesten charakteristischen interionischen Abstände (S2-S2, N1-N1) zwischen den Anionen sind in beiden Modifikationen vergleichbar. Bei beiden Modifikationen ist der N1-N1-Abstand wesentlich kürzer als der S2-S2-Abstand (Abb. 55, Abb. 56). Das stellt einen großen

Unterschied zu der Kristallpackung des Natriumsalzes **11** dar, da dort der N1-N1- und S2-S2-Abstand gleich groß sind. Besonders der kürzeste P-P-Abstand, im geringeren Maße auch der kürzeste S-P-Abstand, (Abb. 55, Abb. 56) ist aufgrund der verschiedenen Packungsstrukturen der Modifikationen unterschiedlich.

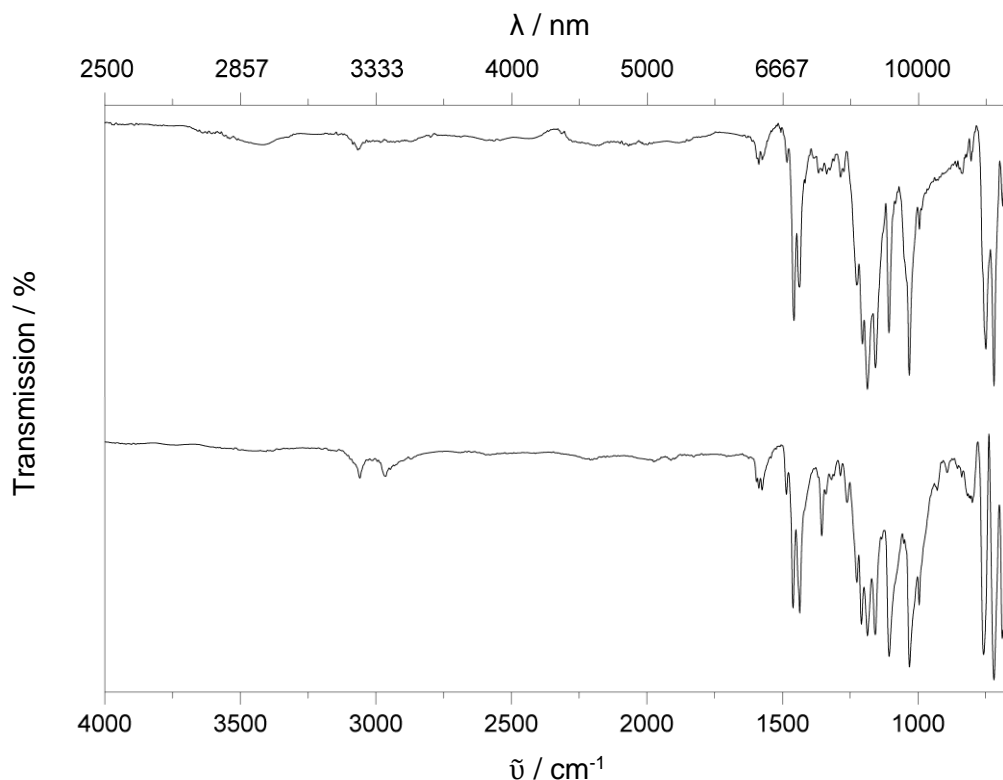


Abb. 57: ATR-IR-Spektren von **11** (oben) und **12** (unten) im Vergleich.

Die ATR-IR-Spektren des Natrium- und des Tetraphenylphosphoniumsalzes (Abb. 57) zeigen alle charakteristischen Banden für das Phenothiazinylpropansulfonat. Die intensiven Banden bei 722 cm^{-1} (**11**) bzw. 719 cm^{-1} (**12**) können den ebenen CH-Deformationsschwingungen^[161] und die Banden bei 752 cm^{-1} (**11**) bzw. 757 cm^{-1} (**12**) den aromatischen C-C-Deformationsschwingungen zugeordnet werden.^[192] Die intensiven Bande bei 1034 cm^{-1} (**11**) bzw. 1031 cm^{-1} (**12**) enthält die symm. Streckschwingungen der Sulfonateinheit,^[157] wie auch Kombiantionsschwingungen über die ganze Phenothiazineinheit.^[192] Die Bande bei 1108 cm^{-1} (**11**) bzw. 1105 cm^{-1} (**12**) lässt sich den CH-Deformationsschwingungen aus der Ebene der Phenothiazineinheit bzw. den Phenylringen zuordnen.^[192] Die beiden intensiven Banden zwischen 1158 und 1188 cm^{-1} können der asymm. Streckschwingung der Sulfonateinheit zugeordnet werden.^[190] Die Banden zwischen 1207 und 1228 cm^{-1} können C-H-Deformationsschwingungen der Propylkette zugeordnet werden.^[161,193] Die intensiven Banden zwischen 1436 und 1461 cm^{-1} , wie auch die schwachen Banden zwischen 1596 und

1575 cm^{-1} , werden verschiedenen Valenzschwingungen der C-C-Doppelbindungen zugeordnet.^[192] Die Sulfid- und Amingruppe liefern im Molekül **11** bzw. **12** keine intensiven Banden.^[192]

In Abb. 58 wird deutlich, dass sich durch den Austausch der Kationen das Spektrum von **12** im Bereich von 1800 und 650 cm^{-1} additiv aus dem von **11** und Tetraphenylphosphoniumchlorid zusammensetzt.

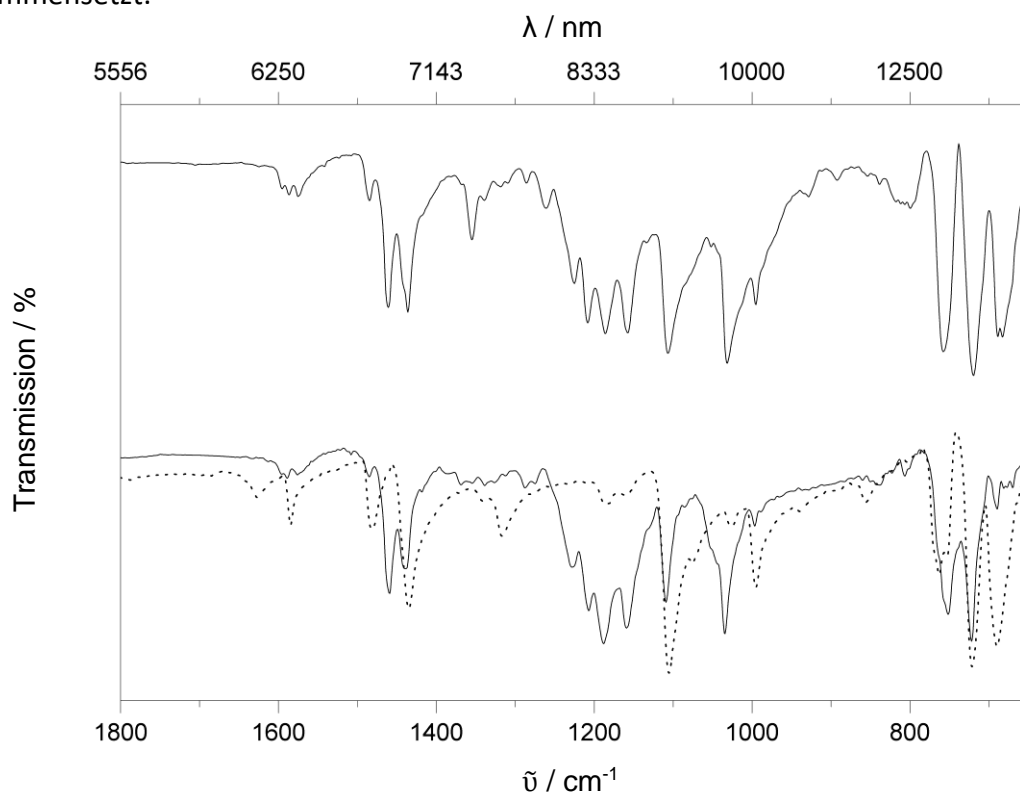
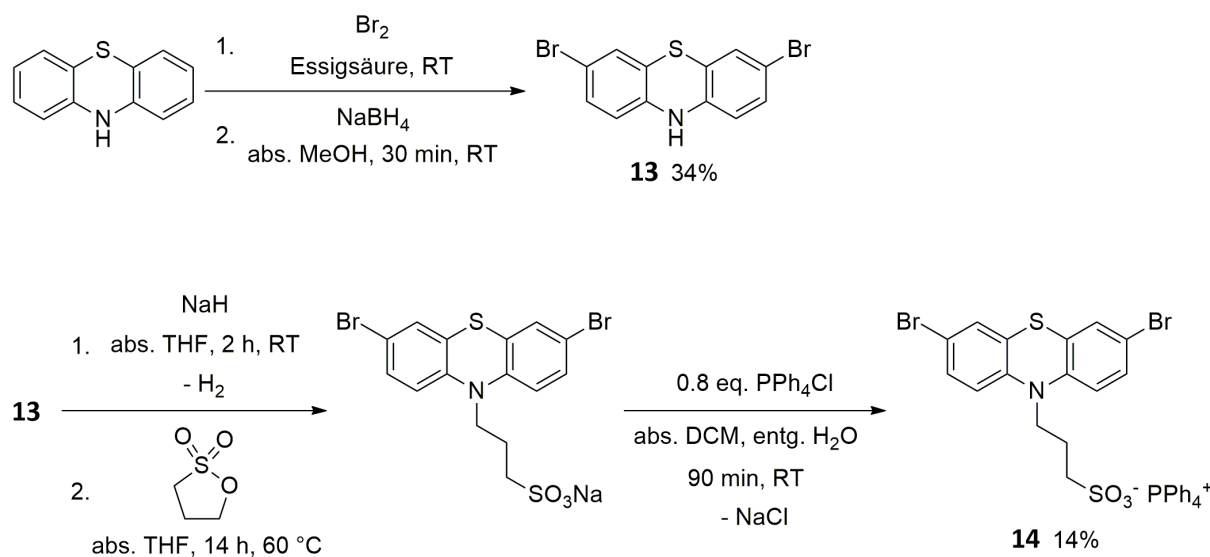


Abb. 58: Ausschnitt aus den ATR-IR-Spektren von **12** (oben), **11** (unten, –) und PPh_4Cl (unten, ...) im Vergleich.

3.2.2 3,7-Dibrom-*N*-phenothiazinylpropansulfonat

Phenothiazin wurde in Anlehnung an die literaturbekannte Vorschrift von *Zhu et al.*^[194] mit Brom in Essigsäure bromiert. Dabei entsteht im ersten Reaktionsschritt 3,7-Dibromphenothiaziniumbromid, das anschließend mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Phenothiazin reduziert wurde. 3,7-Dibromphenothiazin wurde mit einer Ausbeute von 34% mittels Kristallisation analysenrein erhalten. Dann wurde es in abs. THF gelöst und mit Natriumhydrid in Öl deprotoniert, dabei wechselte das Reaktionsgemisch die Farbe von Blaugrün zu intensivem Orange. In der Kälte wurde Propan-1,3-sulton als Alkylierungsmittel zugegeben, aber es war eine Reaktionszeit von mindestens 14 h und 60 °C für die Alkylierung notwendig. Der Reaktionsverlauf konnte über den Farbwechsel zu Bläßgrün verfolgt werden.

Hier musste ein Kompromiss zwischen den Reaktionsparametern und der Oxidationsempfindlichkeit gefunden werden.



Schema 6: Synthese von Tetraphenylphosphonium-3,7-dibrom-*N*-phenothiazinylpropansulfonat.

Verlief die Reaktionsführung nicht zum gewünschten Produkt, konnte dies durch eine deutliche Violettfärbung und Suspensionsbildung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Das Natriumsalz konnte nicht analysenrein erhalten werden und so wurde der erhaltene Feststoff mit 0.8 Äquivalenten Tetraphenylphosphoniumchlorid in abs. DCM und entgastem Wasser zum entsprechenden Tetraphenylphosphoniumsalz umgesetzt. Dabei erfolgte die Reaktion und Aufarbeitung unter inerten Bedingungen, da das gewünschte Produkt in Lösung deutlich empfindlicher als der analysenreine Feststoff war. Das Produkt wurde über zwei Reaktionsschritte mit einer Ausbeute von 14% als farbloser Feststoff erhalten.

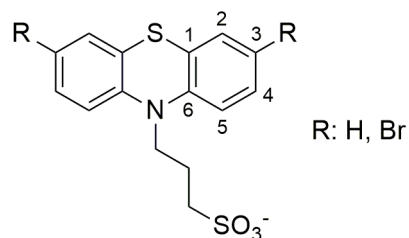


Abb. 59: Nummerierung der Kohlenstoffatome der anellierten Benzolringe für die Zuordnung der NMR-Signale.

Durch die Bromierung der Phenothiazineinheit in 3- und 7-Position verschieben sich im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 60) die Signale des gesamten Anions im Vergleich zum unsubstituierten Anion zum tieferen Feld, da durch die Bromierung die Elektronendichte im Ringsystem erniedrigt wird.^[195] Die Protonen an den anellierten Benzolringen erfahren die größte

Verschiebung, aber die Reihenfolge der Protonensignale ist bei beiden Derivaten gleich, d.h. in beiden Fällen erfährt das Proton 4 die größte Entschirmung mit einer chemischen Verschiebung von 7.29 ppm (**14**) bzw. 7.14–7.10 ppm (**12**). Die größte Abschirmung in **14** erfährt das Proton 5 mit einer chemischen Verschiebung von 6.94 ppm und in **12** das Proton 3 mit einer chemischen Verschiebung von 6.84 ppm. Die Protonen der Phenothiazineinheit zeigen die erwarteten Aufspaltungsmuster, da in aromatischen Systemen $^4J_{HH}$ -Kopplungen häufig messbar sind. Im ^1H -NMR-Spektrum von **14** sind noch Reste von Diethylether enthalten, die sich in der Elementaranalyse ebenfalls widerspiegeln. In der Elementaranalyse (Tab. 4) und im IR-Spektrum (Anhang, Abb. 231) zeigt sich, dass im Feststoff außerdem noch ein Äquivalent Wasser enthalten ist.

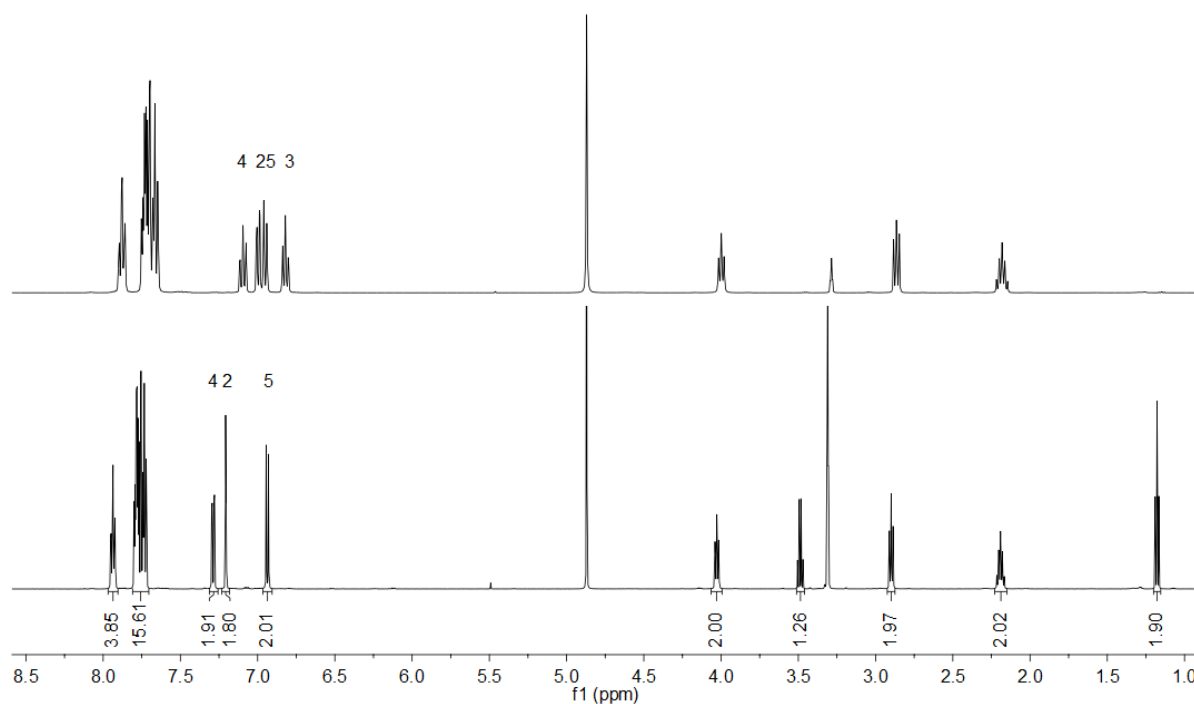


Abb. 60: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **12** bei 400 MHz (oben) und **14** (unten) bei 600 MHz in CD_3OD mit Zuordnung der Signale der Protonen der anellierten Benzolringe.

Tab. 4: Elementaranalyse zu Verbindung **14**.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	56.23	4.31	1.75	7.66
$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{NBr}_2\text{O}_3\text{PS}_2$	ber.:	67.29	3.94	1.71	7.84
$\cdot 1.0 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.32 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	ber.:	56.30	4.36	1.63	7.46

Das Phenothiazinsalz zeigt eine reversible Oxidation bei einem Halbstufenpotential von 370 mV gegen Fc / Fc^+ und ein weiteres komplexeres Redoxverhalten mit einem Spitzenpotential von 1.11 V. Ab einer kathodischen Spannung von -2 V erfolgt eine irreversible Reduktion. Da das Halbstufenpotential des Bromderivates größer ist als das des unsubstituierten Phenothiazinderivats (**11**, 233 mV), lässt es sich unter den elektrochemischen Bedingungen schwerer oxidieren.

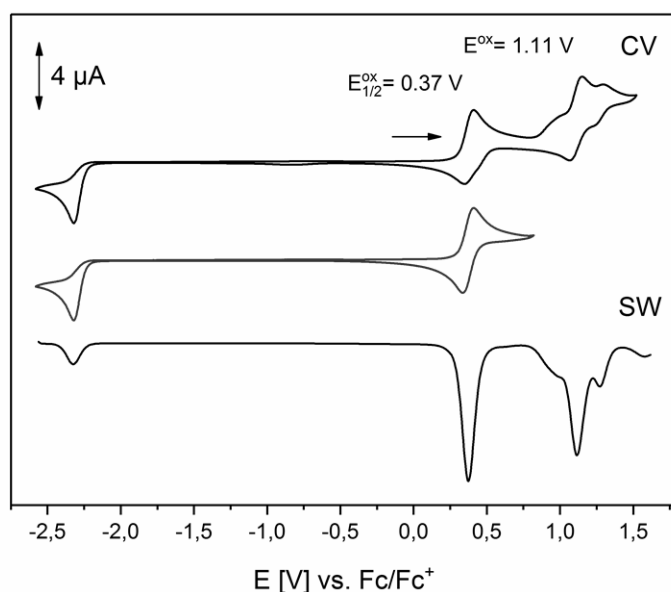
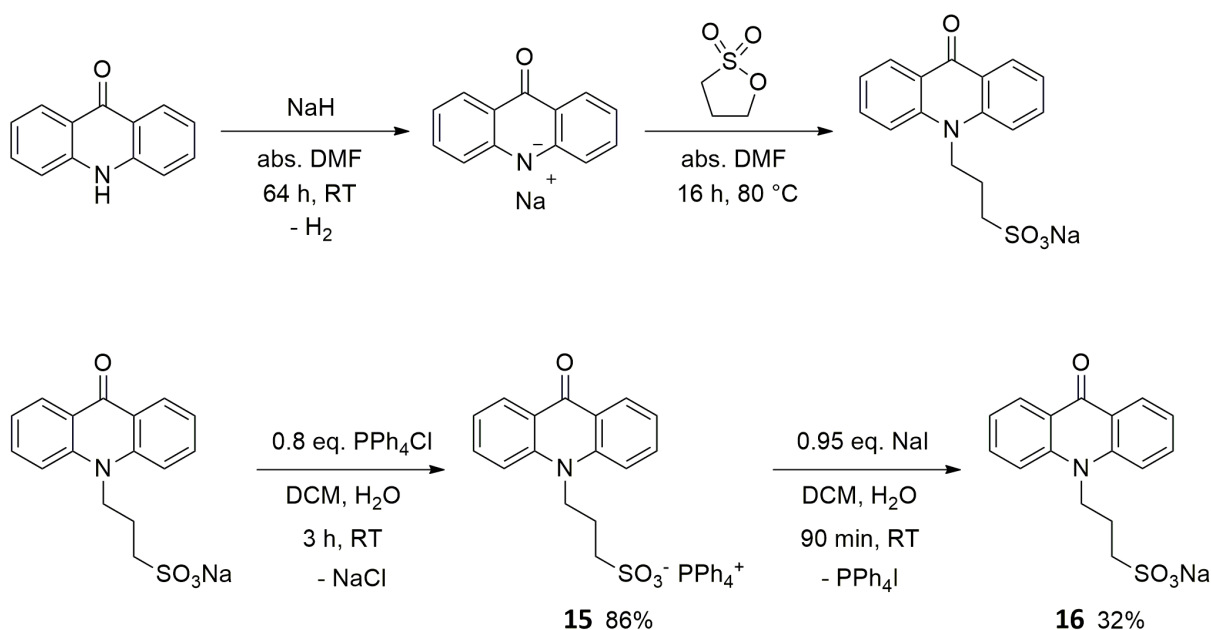


Abb. 61: Cyclovoltammogramm von Verbindung 14 in Acetonitril-Lösung gegen Ferrocen / Ferrocenium.

3.2.3 9-*N*-Acridonylpropansulfonat



Schema 7: Synthese von Tetraphenylphosphonium-*N*-9-acridonylpropansulfonat mit nachfolgendem Ionenaustausch.

9(10*H*)-Acridon wurde unter Rühren in abs. DMF suspendiert und mit Natriumhydrid versetzt. Durch die Deprotonierung des Acridons ging dieses unter Wasserstoffentwicklung in Lösung. Es bildete sich eine hellgrüne, stark fluoreszierende Lösung. Nach 64 h wurde kein Rückstand mehr beobachtet. Für die Alkylierung wurde, wie bei den Phenothiazinderivaten, Propan-1,3-sulton hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h auf 80 °C erhitzt. Das Volumen des Gemisches musste anschließend deutlich eingeeengt werden, da das Produkt ebenfalls in DMF löslich ist. Mit abs. Diethylether konnte das Rohprodukt aus der DMF-Lösung gefällt werden. Reste von DMF konnten nur durch den Ionenaustausch mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in DCM und Wasser weitgehend entfernt werden. In Bezug auf das eingesetzte 9(10*H*)-Acridon konnte das Tetraphenylphosphonium-9-*N*-acridonylpropansulfonat (**15**) mit einer Ausbeute von 86% als gelb gefärbter Feststoff erhalten werden.

Für die Immobilisierung auf dem mesoporösen Material wird das kleinere Natriumkation benötigt, daher wurde das Tetraphenylphosphoniumion mit Natriumiodid in dem 2-Phasensystem DCM / Wasser ausgetauscht. Das Rohprodukt konnte mittels Kristallisation aus einer methanolischen Lösung mit einer Diethylether-Gasphasendiffusion aufgereinigt werden. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 32% als gelb gefärbte Kristalle erhalten.

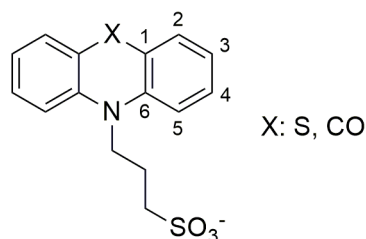


Abb. 62: Nummerierung der Kohlenstoffatome der anellierten Benzolringe für die Zuordnung der NMR-Signale.

Der einzige formale Unterschied zwischen dem Natriumsalz des Phenothiazinderivats und des Acridonderivats liegt darin, dass die Sulfideinheit gegen eine Carbonyleinheit ersetzt wurde. Der –I- und –M-Effekt der Carbonylgruppe und die vollständige Konjugation der drei anellierten Ringsysteme führen zur Verringerung der Elektronendichte in den anellierten Benzolringen und somit verschieben sich die ¹H-NMR-Signale der dazugehörigen Protonen deutlich zu tiefem Feld (Abb. 63). Dadurch sind die Protonensignale des Kations und Anions in Verbindung **15** nicht mehr voneinander separiert. Es ändert sich ebenfalls die Reihenfolge der Signale der aromatischen Protonen. Das Proton 2 erfährt die größte Tieffeldverschiebung gefolgt von den Protonen 5 und 4. Das Proton 3 erfährt, wie auch im Phenothiazin-Derivat, die größte Abschirmung der aromatischen Protonen. Die Signale der Protonen der Propylkette sind ebenfalls zu tiefem Feld verschoben.

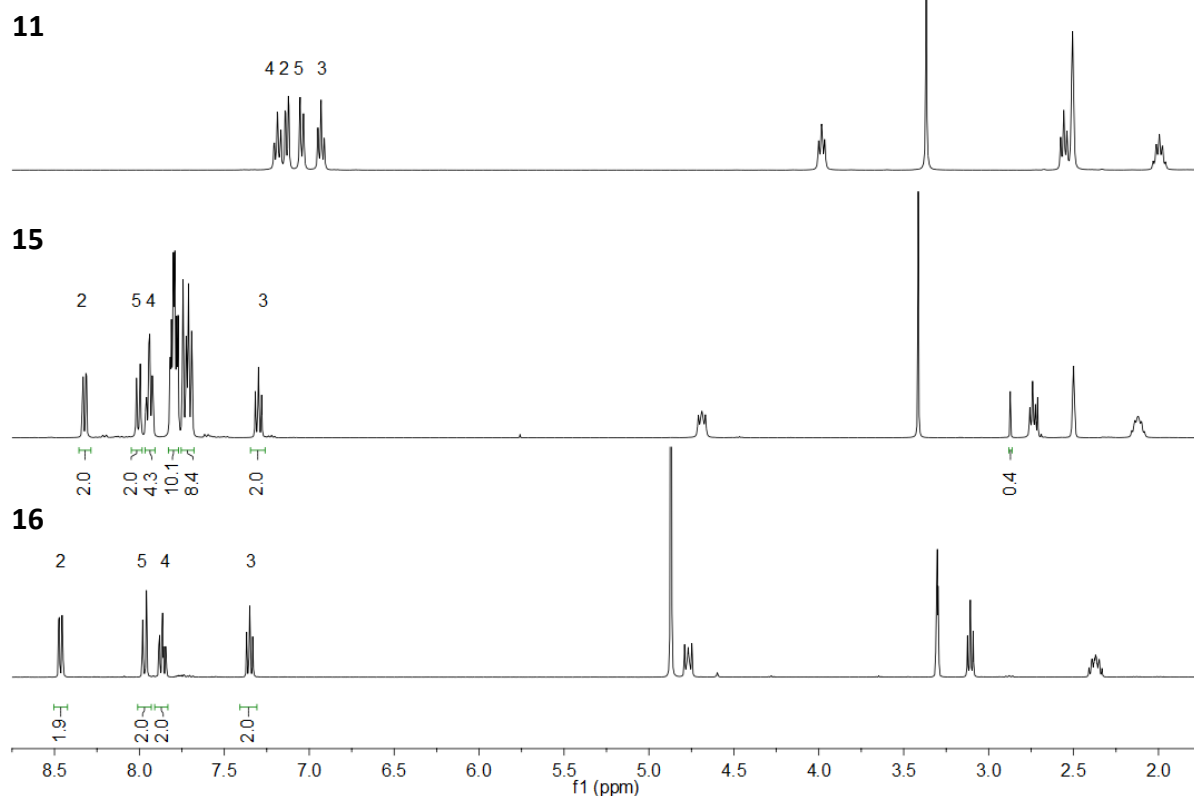


Abb. 63: ^1H -NMR-Spektren von 15 und 16 im Vergleich zu 11 in $\text{DMSO}-d_6$ (11, 15) bzw. in CD_3OD (16) bei 400 MHz mit Zuordnung der Signale der Protonen des Phenothiazinrestes.

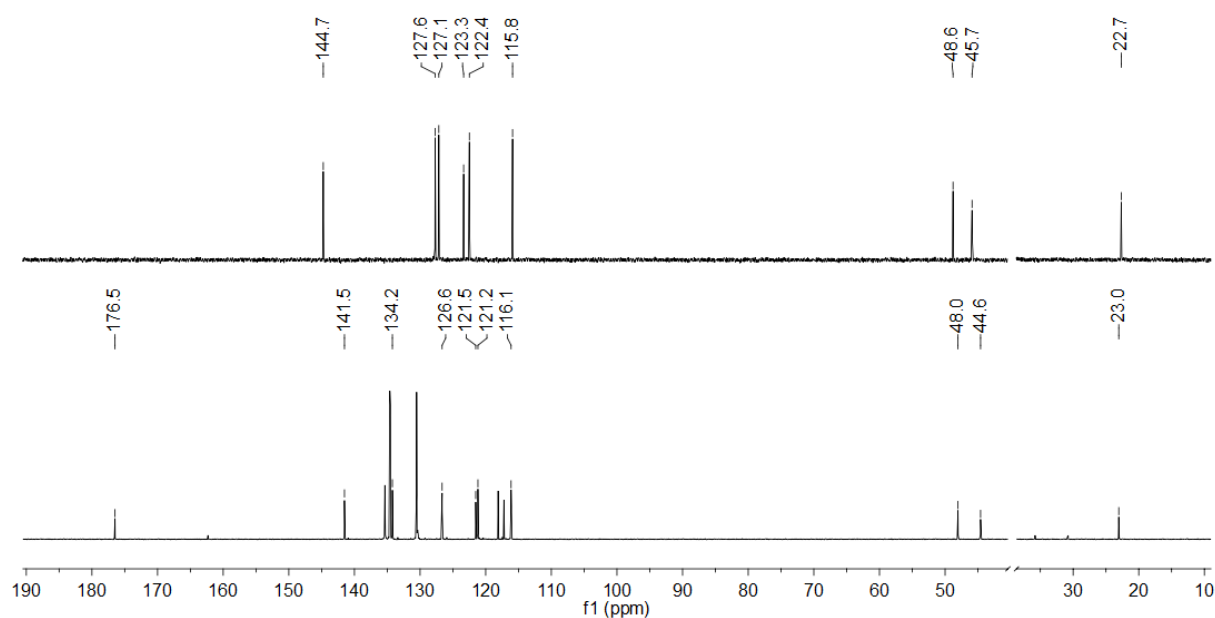


Abb. 64: ^{13}C -NMR-Spektrum von 15 (unten, nur zum Anion gehörende Signale markiert) im Vergleich zu 11 (oben) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

Die Verringerung der Elektronendichte in den anellierten Benzolringen ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht erkennbar (Abb. 64), denn das Signal des Kohlenstoffatoms 2 erfährt eine

Hochfeldverschiebung von 144.7 zu 141.5 ppm. Nur das Signal des Kohlenstoffatoms 4 erfährt eine signifikante Tieffeldverschiebung von 127.6 zu 134.2 ppm.

In den NMR-Spektren von Verbindung **15** (Abb. 63, Abb. 64) sind noch Spuren von DMF sichtbar, dieser Befund spiegelt sich ebenfalls in der Elementaranalyse (Tab. 5) wider. In dieser und im IR-Spektrum (im Anhang, Abb. 232) wird deutlich, dass nahezu ein Äquivalent Wasser im Feststoff dieser Verbindung enthalten ist.

Tab. 5: Elementaranalyse zu Verbindung 15.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	70.93	5.33	2.54	4.52
$C_{40}H_{34}NO_4SP$	ber.:	73.27	5.23	2.14	4.89
$\cdot 0.8 H_2O \cdot 0.26 C_3H_7NO$	ber.:	71.07	5.47	2.56	4.65

Aus einer methanolischen Lösung von Verbindung **16** konnten mittels Gasphasendiffusion mit Diethylether röntgenstrukturtaugliche gelbe Nadeln erhalten werden. Die hier gezeigte Struktur (Abb. 66) weist die Raumgruppe $P\bar{1}$ auf. Auf die fünf kristallographisch unabhängigen Moleküle der Zielverbindung in der Einheitszelle kokristallisierten ein Wasser- und zwei Methanolkoleküle. Das Wassermolekül bildet mit einem Methanolkolekül eine Wasserstoffbrückenbindung von 1.878 Å ($H6B \cdots O7$) aus. Dieser Befund spiegelt sich in der Elementaranalyse (Tab. 6) nicht wider.

Tab. 6: Elementaranalyse zu Verbindung 16.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	53.92	4.69	3.84	9.06
$C_{16}H_{14}NO_4SNa$	ber.:	56.63	4.16	4.13	9.45
$\cdot 1.0 H_2O$	ber.:	53.78	4.51	3.82	8.75

Mittels ATR-IR-Spektrum (Abb. 65) kann keine Aussage getroffen werden, ob Wasser und / oder Methanol im Feststoff enthalten ist, da die OH-Schwingung bei 3426 cm^{-1} ^[163,196] vorhanden ist und die CO-Streckschwingung für Methanol bei 1029 cm^{-1} ^[196] von den charakteristischen Banden von **16** überlagert sein könnte. Es wird deutlich, wie der formale Austausch der Sulfid- gegen die Carbonylgruppe das IR-Spektrum prägt (Abb. 65). Denn es

kommt eine zusätzliche breite Bande bei 1597 cm^{-1} hinzu. Diese enthält die Streckschwingung der CO-Doppelbindung und weitere Deformationsschwingungen, an denen der mittlere Ring der Acridoneinheit beteiligt ist.^[197]

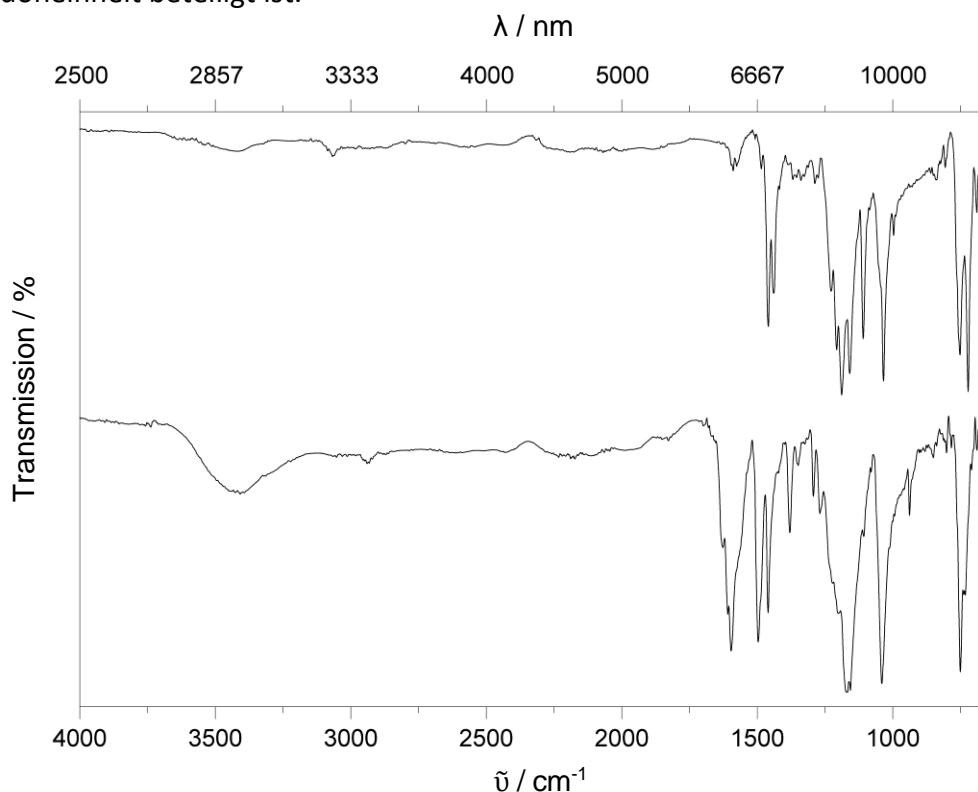


Abb. 65: ATR-IR-Spektren von **11** (oben) und **16** (unten) im Vergleich.

Da in der Festkörperstruktur zwei Natriumionen (Na4 und Na5) jeweils auf einem Symmetriezentrum liegen, existieren sechs statt fünf Natriumlagen (Abb. 66). An der Stelle des endozyklischen Schwefelatoms in den Phenothiazinylpropansulfonaten befindet sich in **16** eine Carbonyleinheit und somit wird aus dem ehemals wannenförmigen 6-Ring ein planarer 6-Ring, da alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind und das System im Gegensatz zum Phenothiazinbaustein über alle drei Ringe konjugiert ist. Zwischen den drei konjugierten Ringen wird bei dem Anion mit N2 / S2 ein Winkel von 172.4° aufgespannt und somit befinden sich die Ringe nahezu in einer Ebene.

Alle sechs Natriumzentren haben eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung aus Sauerstoffatomen der Anionen. Eine Ausnahme stellt das Natriumzentrum Na6 dar, da dort das Sauerstoffatom O6 des Wassermoleküls koordiniert. Ein Sauerstoffatom einer Sulfonat-einheit verbrückt bis zu vier Natriumzentren miteinander, so verbrückt z. B. O11 Na1, Na2, Na3 und Na4; O32 verbrückt Na1, Na3 und Na4. Die Carbonylsauerstoffatome koordinieren,

wie auch jeweils mindestens ein Sulfonatsauerstoffatom pro Sulfonateinheit, mit nur einem Natriumzentrum.

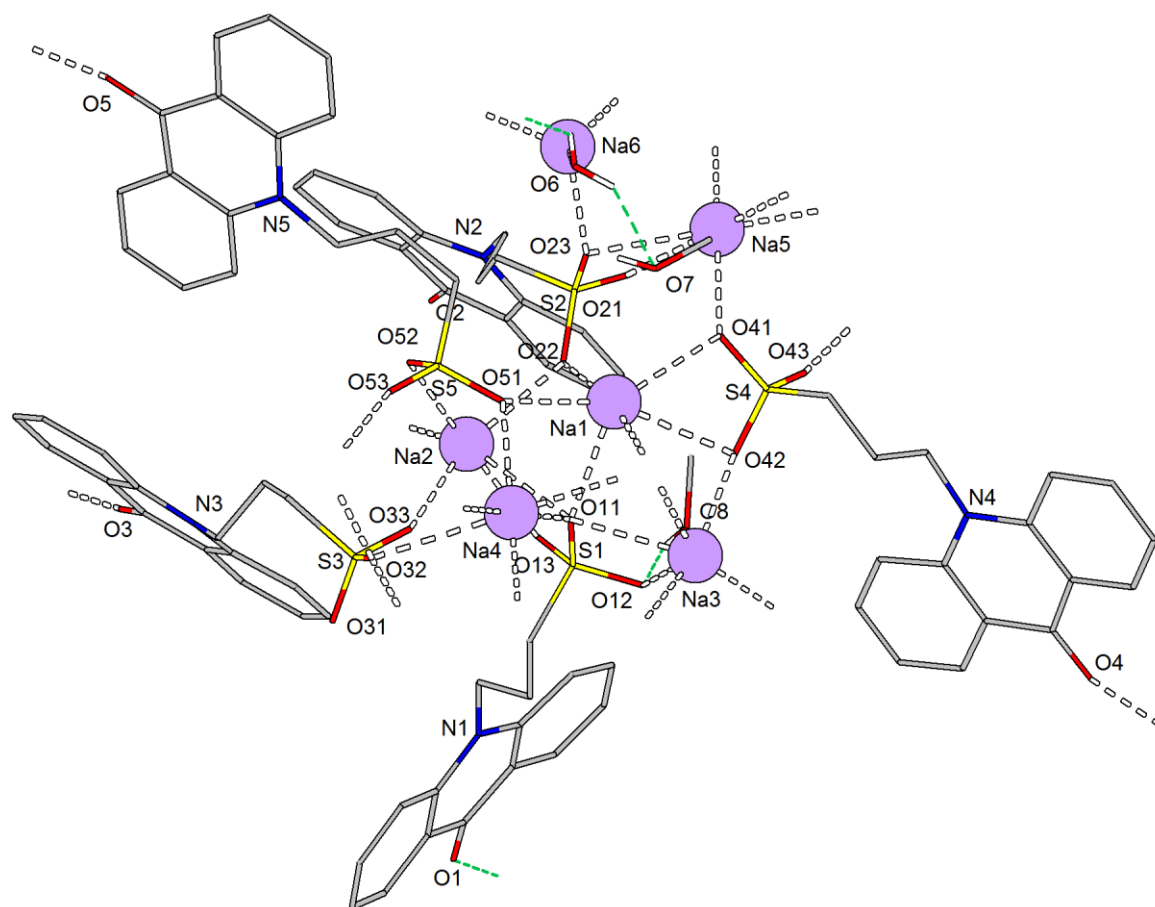


Abb. 66: Röntgenstruktur von 16 mit ausgewählten Abstände [Å] und -winkeln [°] zwischen Anionen und Kationen, sowie Wasserstoffbrückenbindungen (orange) [Å] : O11-Na1 2.4933(19), O11-Na2 2.835(2), O11-Na3 2.626(2), O11-Na4 2.5238(2), O12-Na3 2.476(2), O13-Na2 2.460(2), O21-Na5 2.688(2), O21-Na6 2.332(2), O22-Na1 2.394(2), O22-Na2 2.490(2), O23-Na5 2.496(2), O3-Na2 2.289(2), O32-Na1 2.341(2), O32-Na3 2.502(2), O32-Na4 2.868(3), O33-Na2 2.361(2), O4-Na3 2.367(2), O41-Na5 2.453(2), O41-Na1 2.466(2), O42-Na3 2.353(2), O42-Na1 2.689(2), O43-Na6 2.218(2), O5-Na6 2.236(2), O51-Na4 2.3220(2), O51-Na1 2.390(2), O51-Na2 3.002(2), O52-Na2 2.410(2), O53-Na3 2.3762(2); O6-Na6 2.255(3); O32-Na1-O51 88.18(9), O32-Na1-O22 164.71(9), O51-Na1-O22 87.99(7), O32-Na1-O41 98.81(1), O51-Na1-O41 145.21(8), O22-Na1-O41 92.75(8), O32-Na1-O11 75.73(8), O51-Na1-O11 77.42(7), O22-Na1-O11 88.99(7), O41-Na1-O11 137.37(8), O32-Na1-O42 75.96(9), O51-Na1-O42 157.39(7), O22-Na1-O42 103.05(7), O41-Na1-O42 55.08(7), O11-Na1-O42 83.04(7), O3-Na2-O33 105.08(1), O3-Na2-O52 91.67(8), O33-Na2-O52 86.43(9), O3-Na2-O13 100.42(8), O33-Na2-O13 88.18(8), O52-Na2-O13 167.69(8), O3-Na2-O22 105.96(8), O33-Na2-O22 148.66(1), O52-Na2-O22 88.51(7), O13-Na2-O22 90.36(7), O3-Na2-O11 153.76(8), O33-Na2-O11 74.25(8), O52-Na2-O11 114.28(7), O13-Na2-O11 53.51(6), O22-Na2-O11 79.81(6), O3-Na2-O51 143.17(8), O33-Na2-O51 78.89(1), O52-Na2-O51 51.65(6), O13-Na2-O51 116.38(6), O22-Na2-O51 73.80(6), O11-Na2-O51 63.04(5), O42-Na3-O4 103.83(8), O42-Na3-O53 163.27(8), O4-Na3-O53 90.25(7), O42-Na3-O12 86.81(8), O4-Na3-O12 107.62(7), O53-Na3-O12 97.64(7), O42-Na3-O32 79.53(9), O4-Na3-O32 126.69(8), O53-Na3-O32 84.83(8), O12-Na3-O32 125.67(7), O42-Na3-O11 87.15(7), O4-Na3-O11 160.45(7), O53-Na3-O11 82.08(6), O12-Na3-O11 56.17(6), O32-Na3-O11 70.72(7), O51-Na4-O51 180.0, O51-Na4-O11 101.97(6), O51-Na4-O11 78.03(6), O51-Na4-O11 78.03(6), O51-Na4-O11 101.97(6), O11-Na4-O11 180.00(1), O51-Na4-O32 77.95(6), O51-Na4-O32 102.05(6), O11-Na4-O32 113.51(6), O11-Na4-O32 66.49(6), O51-Na4-O32 102.05(6), O51-Na4-O32 77.95(6), O11-Na4-O32 66.49(6), O11-Na4-O32 113.51(6), O32-Na4-O32 180.0, O41-Na5-O41 180.0, O41-Na5-O23 87.68(7), O41-Na5-O23 92.32(7), O41-Na5-O23 92.32(7), O41-Na5-O23 87.68(7), O23-Na5-O23 180.0, O41-Na5-O21 74.25(6), O41-Na5-O21 105.75(6), O23-Na5-O21 124.86(6), O23-Na5-O21 55.14(6), O41-Na5-O21 105.75(6), O41-Na5-O21 74.25(6), O23-Na5-O21 55.14(6), O23-Na5-O21 124.86(6), O21-Na5-O21 180.0, O43-Na6-O5 101.88(9), O43-Na6-O6 134.40(1), O5-Na6-O6 104.95(1), O43-Na6-O21 96.37(1), O5-Na6-O21 113.52(1), O6-Na6-O21 105.58(1), O1...H6A 2.0770(4), O12...H8O 2.2347(2), O7...H6B 1.8779(6).

Die Na-O-Abstände zu den Sulfonatsauerstoffatomen liegen zwischen 2.218 Å (Na6-O43) und 2.868 Å (Na4-O32) und sind somit vergleichbar mit denen in Natriummercptoethansulfonat (Na-O-Abstände zwischen 2.342 und 2.743).^[186] Die entsprechenden Abstände mit den Carbonylsauerstoffatomen liegen zwischen 2.236 Å (Na6-O5) und 2.367 Å (Na3-O4) und sind somit bei den kürzeren Na-O-Abständen im System. Der Abstand Na2-O51 ist mit 3.002 Å deutlich länger als die restlichen dieser Abstände, aber O51 verbrückt drei Natriumzentren (Na1, Na2, Na4) miteinander. Der Abstand zwischen Na6 und dem Sauerstoffatom O6 des Wassermoleküls beträgt 2.255 Å. Die Streuung der Na-O-Abstände ist deutlich größer als bei Verbindung **11**, dies ist möglicherweise durch die verschiedenen Koordinationsmuster zu erklären. Es werden O-Na-O-Winkel zwischen 51.65° (O52-Na-O51) und 180.0° (O11-Na4-O11, O32-Na4-O32, O51-Na4-O51, O21-Na5-O21, O23-Na5-O23, O41-Na5-O41) beobachtet. Die kleinsten Winkel (51.65° bis 56.17°) bilden sich zwischen den Sauerstoffatomen einer Sulfonateinheit und einem Natriumzentrum. Dies wird für die Natriumzentren Na1, Na2 und Na5 beobachtet. Diese Beobachtung wird ebenfalls in der Kristallstruktur von Verbindung **11** (O1-Na1-O3: 57.31°) und in der Struktur von Natriummercptoethansulfonat (O1-Na-O2: 54.88°)^[186] gemacht.

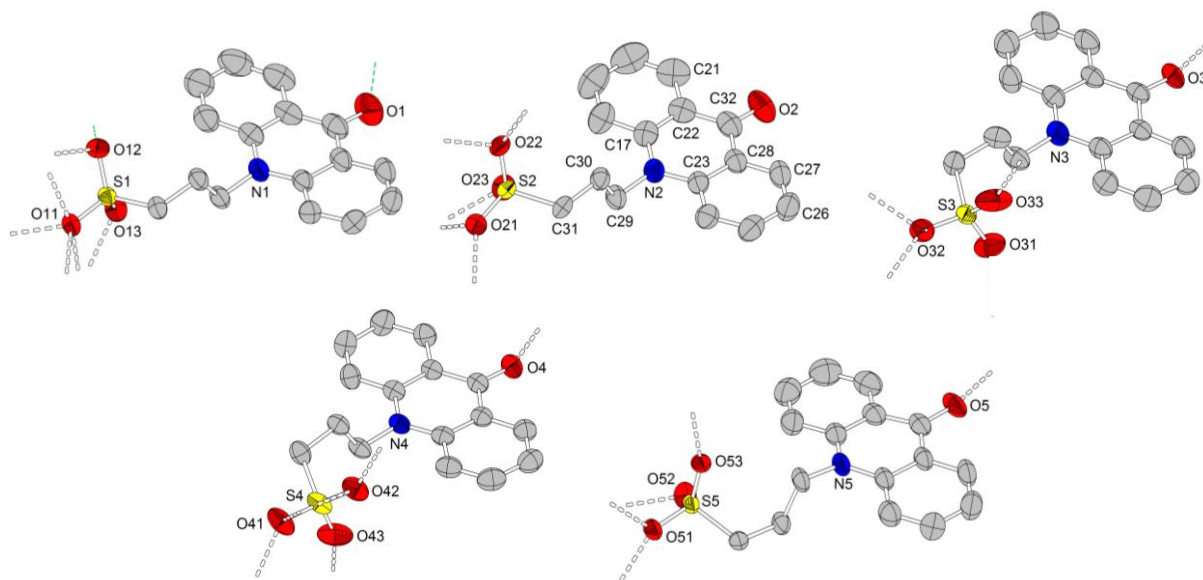


Abb. 67: Molekülstruktur der fünf kristallographisch unabhängigen Anionen von **16** mit ausgewählten Abstände [Å] und -winkeln [°]: O1-C16 1.248(4), O11-S1 1.4642(2), O12-S1 1.453(2), O13-S1 1.4467(2), O2-C32 1.233(4), O21-S2 1.466(2), O22-S2 1.4484(2), O23-S2 1.4466(2), O3-C48 1.243(3), O31-S3 1.426(2), O32-S3 1.442(2), O33-S3 1.428(2), O4-C64 1.245(3), O41-S4 1.453(2), O42-S4 1.443(2), O43-S4 1.447(2), O5-C80 1.252(3), O51-S5 1.4577(2), O52-S5 1.448(2), O53-S5 1.4501(2); O13-S1-O12 114.03(1), O13-S1-O11 111.58(1), O12-S1-O11 111.12(1), O23-S2-O21 111.29(1), O22-S2-O21 111.76(1), O23-S2-O22 113.68(1), C48-O3-Na2 161.1(2), O31-S3-O33 112.46(2), O31-S3-O32 113.74(2), O33-S3-O3 111.5(2), C64-O4-Na3 152.98(2), O42-S4-O43 112.85(2), O42-S4-O41 111.37(1), O43-S4-O41 111.90(2), C80-O5-Na6 166.0(3), O52-S5-O53#2 113.29(1), O52-S5-O51 112.55(1), O53-S5-O51 111.91(1).

Die größten Unterschiede zwischen den kristallographisch unabhängigen Anionen liegen in ihren Koordinationsmustern und der Anordnung der Propylkette im Raum. Zum Beispiel koordinieren die Carbonylsauerstoffatome O1 und O2 nicht mit einem Natriumzentrum, auch wenn O1 eine Wasserstoffbrücke zu H6A des Wassermoleküls ausbildet. Nur das Anion mit N1 / S1 bildet Wasserstoffbrücken zu den Lösungsmittelmolekülen aus mit O1...H6A von 2.077 Å und O12...H8O von 2.235 Å. Die Propylketten sind unterschiedlich gewinkelt, auch wenn dies nur zu geringen Unterschieden im N-S-Abstand (S1-N1 4.673 Å, S2-N2 4.851 Å, S3-N3 4.756 Å, S4-N4 4.605 Å, S5-N5 4.601 Å) führt.

Die genaue Beschreibung des *N*-9-Acridonylpropansulfonats erfolgt am Anion mit N2 / S2. Die Kohlenstoff-Kohlenstoffatomabstände in den anellierten Benzolringen befinden sich zwischen 1.355 Å (C26-C27) und 1.407 Å (C23-C28) und die dazugehörigen Bindungswinkel liegen zwischen 117.9(3)° und 121.1(4)°. Die kleinsten Winkel werden um die zum Stickstoffatom benachbarten Brückenkopfkohlenstoffatome (C17, C23) aufgespannt. Diese Beobachtung wurde auch in Verbindung **12** gemacht. Die C-C-Bindungslängen benachbart zur Carbonyleinheit liegen mit 1.455 Å (C28-C32) und 1.460 Å (C22-C32) zwischen denen in den Benzolringen und denen in der Propylkette (1.524 Å (C29-C30), 1.521 Å (C30-C31)). Die C-O-Bindungslänge der Carbonyleinheit beträgt 1.233 Å. Die mit der Carbonyleinheit aufgespannten Winkel liegen bei 115.2(3)° (C22-C32-C28), 121.9(3)° (O2-C32-C28) und 122.8(3)° (O2-C32-C22). Das Stickstoffatom befindet sich nahezu mittig zwischen den beiden anellierten Benzolringen mit N-C-Abständen von 1.378 Å (N2-C17) und 1.390 Å (N2-C23) und es wird ein Winkel von 120.8(3)° aufgespannt. Dies ist der größte der ein Stickstoffatom umspannenden Winkel (120.2(3)° für C17-N2-C29 und 118.9(3)° für C23-N2-C29), dies wurde ebenfalls in der Mod 1 des Phosphoniumsalzes des Phenothiazinderivats (**12**) beobachtet. Der dritte N-C-Abstand (N2-C29) beträgt 1.474 Å. Die hier genannten Parameter für die Acridoneinheit sind vergleichbar mit denen in der 9-*N*-Acridonethansäure^[198] und dem daraus erhaltenen Natrium-Zinkkomplex.^[199]

Die S-O-Abstände liegen in der Sulfonateinheit zwischen 1.45 Å und 1.47 Å und sind vergleichbar mit denen in Verbindung **11**. Die dazugehörigen O-S-O-Winkel betragen 113.68° (O23-S2-O22), 111.76° (O22-S2-O21) und 111.29° (O23-S2-O21). Diese Parameter für die Sulfonateinheit sind vergleichbar mit denen in Natriummercptoethansulfonat.^[186]

In dem Packungsdiagramm von Verbindung **16** finden sich drei verschiedene Stränge der Anionen (in grün, blau und rot dargestellt in Abb. 68 bis Abb. 70). Diese Stränge spannen

verschiedene Ebenen entlang der a-Achse auf. Der „grüne Strang“ besteht abwechselnd aus den Anionen mit N4 / S4 und N5 / S5, der „blaue Strang“ besteht abwechselnd aus den Anionen mit N2 / S2 und N3 / S3. Der „rote Strang“ besteht nur aus dem Anion mit N1 / S1. Alle Stränge verlaufen in Richtung der a-Achse (Abb. 69), dabei sind die Anionen bei den „grünen“ und „blauen Strängen“ abwechselnd nahezu um 180° gedreht. Die „roten Stränge“ bestehen aus Anionenpaaren, die aus 180° zueinander gedrehten Anionen bestehen. Diese befinden sich senkrecht zu den „blauen“ und „grünen Strängen“. Die Natriumzentren bilden ebenfalls Stränge entlang der a-Achse, dabei sind die Anionenstränge so angeordnet, dass sie sich alternierend, sechsringförmig um die Kationenstränge befinden und mit ihren Sulfonatresten auf diese zeigen (Abb. 68 rechts).

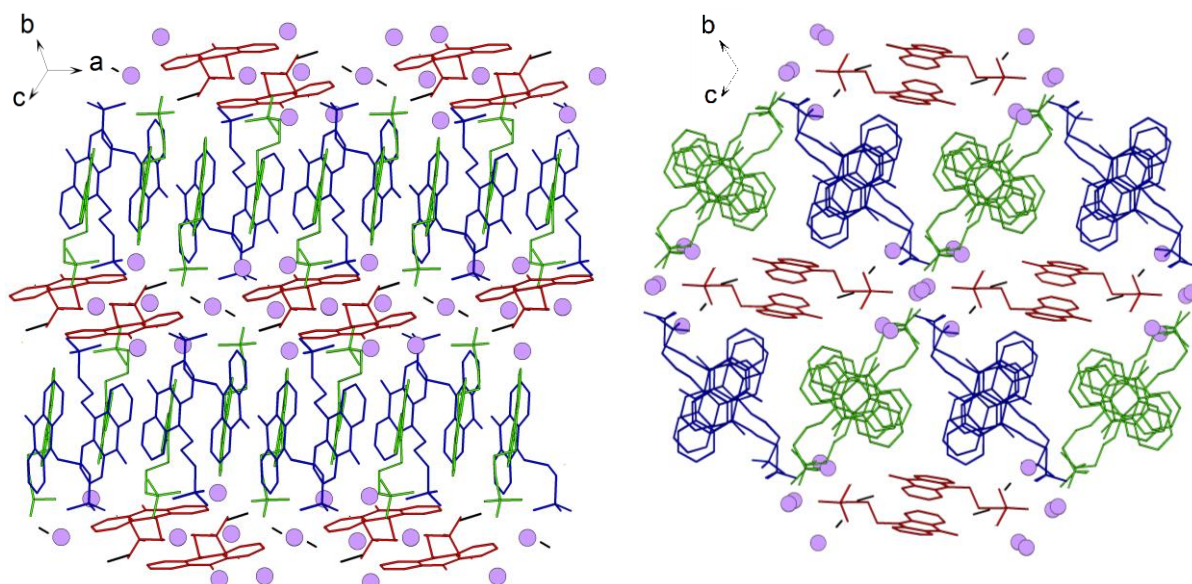


Abb. 68: Packungsdiagramm von 16; links: Blickrichtung senkrecht zu den „grünen Strängen“, rechts: entlang der a-Achse, Violett: Natriumionen, rot; blau, grün: *N*-9-Acridonylpropansulfonat in den verschiedenen, schwarz: Wasser bzw. Methanol.

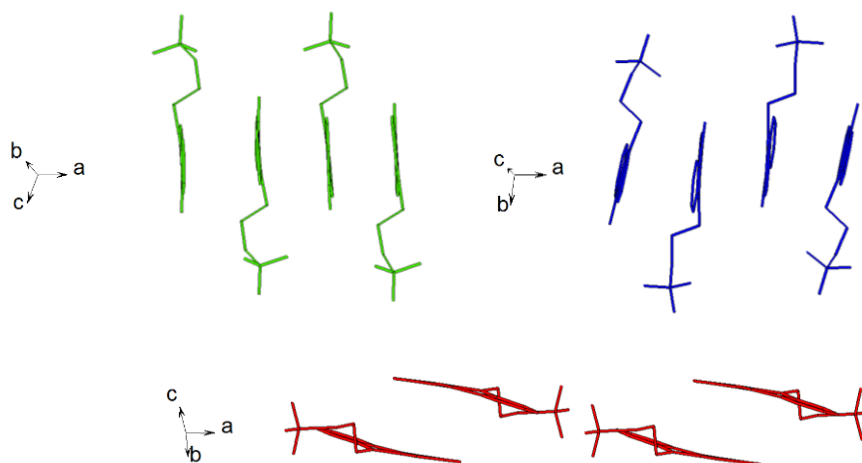


Abb. 69: Ausschnitte aus den verschiedenen Lagen der *N*-9-Acridonylpropansulfonate.

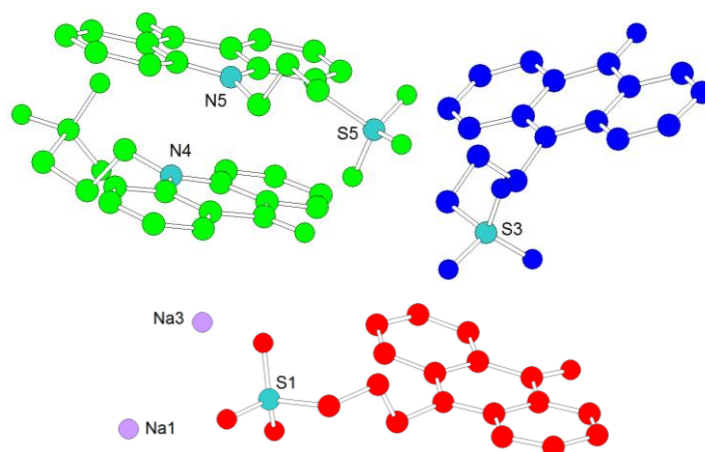


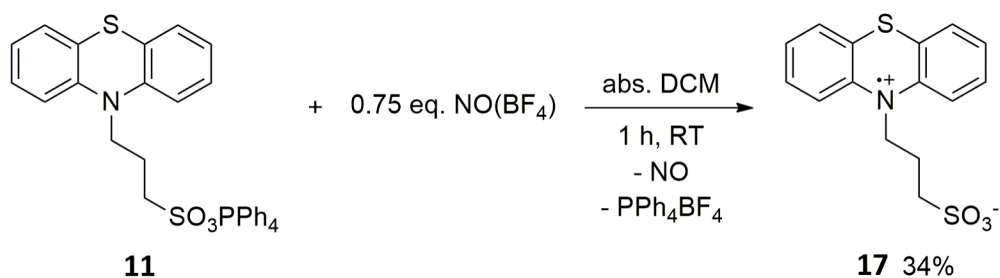
Abb. 70: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände [Å]: N4-N5 4.071, S3-S5 4.141, S1-Na3 3.039, Na1-Na3 3.404.

Die kürzesten charakteristischen interionischen Abstände sind über alle drei Stränge verteilt. Der kürzeste N-N-Abstand mit 4.071 Å befindet sich innerhalb des „grünen Stranges“ zwischen den Anionen mit N4 / S4 und N5 / S5. Der kürzeste S-S-Abstand ist nahezu gleich groß mit 4.141 Å und liegt zwischen S5 der „grünen Lage“ und S3 der „blauen Lage“. Dieser Sulfonat-Sulfonatabstand ist der kürzeste, der in dieser Arbeit kristallisierten Propansulfonatderivate. Der kürzeste S-Na-Abstand mit 3.039 Å befindet sich zwischen dem Anion N1 / S1 des „roten Stranges“ und dem Natriumion Na3 und ist vergleichbar zu dem Natriumphenothiazinsalz **11**. Der kürzeste Na-Na-Abstand mit 3.404 Å befindet sich zwischen Na1 und Na3, dieser ist deutlich kürzer als der vergleichbare Abstand im Natriumphenothiazinsalz **11** mit 4.225 Å.

3.3. Oxidation der Phenothiazinderivate

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Oxidationsprodukte des *N*-Phenothiazinylpropansulfonats und die Radikalspezies des 3,7-Dibrom-*N*-phenothiazinylpropansulfonats diskutiert.

3.3.1 *N*-Phenothiazindiylpropansulfonat



Schema 8: Synthese von *N*-Phenothiazindiylpropansulfonat.

11 wurde in abs. Dichlormethan gelöst und zu einer Suspension aus Nitrosyltetrafluoroborat in abs. Dichlormethan gegeben. Für eine erfolgreiche Synthese ist es essentiell, dass ein deutlicher Unterschuss an Nitrosyltetrafluoroborat (0.75 eq.) verwendet wird. Es bildete sich sofort ein dunkelrot gefärbter, feiner Niederschlag. Dieser setzte sich langsam ab. Niederschlag und Überstand haben zu Beginn der Aufarbeitung annähernd die gleiche Farbe, was die Aufarbeitung erschwert. Der Überstand über dem Niederschlag wurde zentrifugiert und die vereinigten Feststoffe wurden mit abs. Dichlormethan gewaschen. Dass das Produkt durch Zentrifugieren ohne Schutzgas aufgereinigt werden konnte, spricht für eine gewisse Stabilität der Verbindung **17** gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Verbindung **17** wurde mit einer Ausbeute von 36% als dunkelrot gefärbter, feinpulvriger Feststoff erhalten.

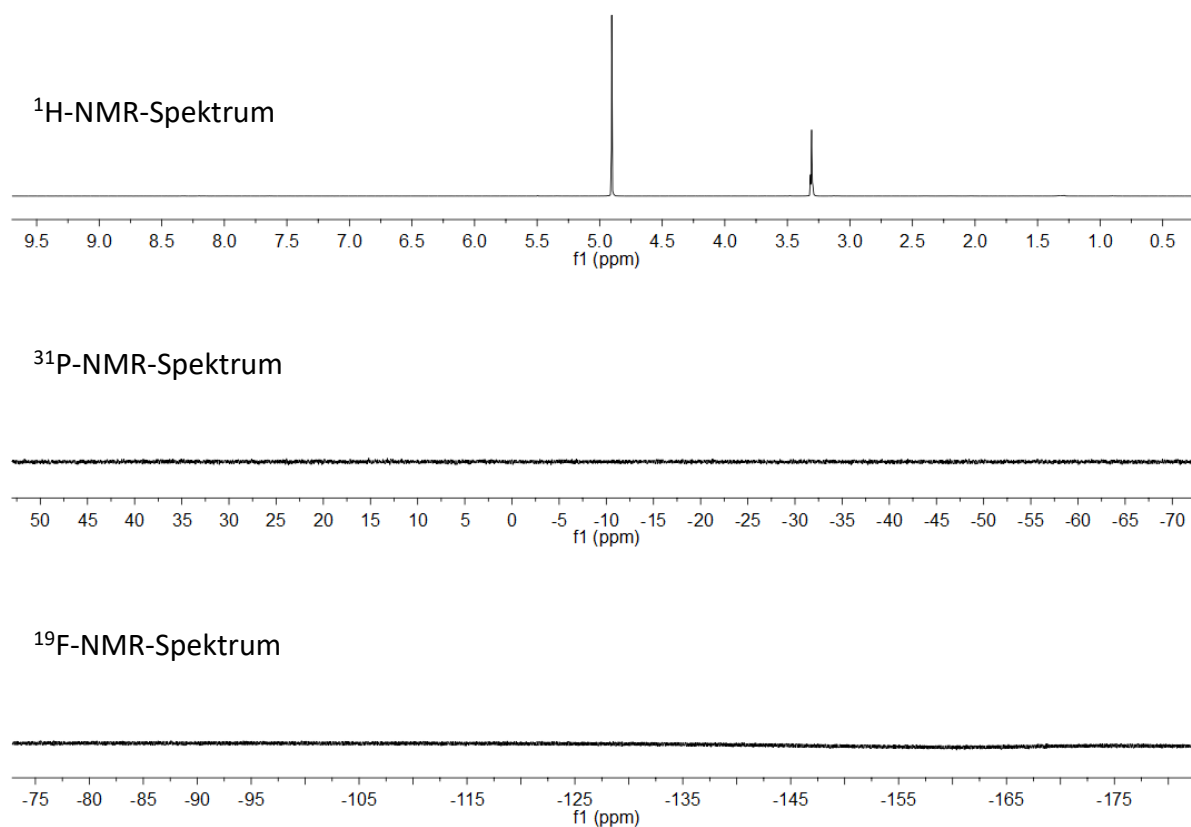
Eine besondere Schwierigkeit stellt aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten aller Reaktionskomponenten die Abtrennung des Nebenprodukts Tetraphenylphosphoniumtetrafluoroborat dar. Die Zielverbindung **17** konnte zudem aus dem Natrium-*N*-phenothiazinylpropan-sulfonat (**10**) nicht analysenrein synthetisiert werden. Dabei spielte wohl die schlechte Löslichkeit des Natriumsalzes in aprotischen organischen Lösungsmitteln eine entscheidende Rolle, da, wie auch bei der Verwendung von einem Überschuss an Nitrosyltetrafluoroborat, nicht näher identifizierbare, diamagnetische Nebenprodukte detektiert wurden. Verschiedene Kristallisationsversuche führten nur zu röntgenkristallographisch geeigneten Kristallen der stöchiometrischen Nebenprodukte oder zur Entfärbung des Kristallisationsansatzes. Die alternativen Oxidationsmittel Iod und Antimonpentachlorid führten nicht zur Zielverbindung **17**.

Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **17** sind im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 71, oben) nur das Signal des deuterierten Lösungsmittels und des Wassers enthalten.^[200] Das Wasser stammt nicht allein aus dem deuterierten Lösungsmittel, da die Elementaranalyse (Tab. 7) 1.5 Äquivalente Wasser zeigt und im ATR-IR-Spektrum (im Anhang, Abb. 233) die scharfen Banden bei 3498 und 3444 cm^{-1} den OH-Valenzschwingungen und bei 1649 cm^{-1} der OH-Deformationsschwingung des Kristallwassers zugeordnet werden können.^[161]

Tab. 7: Elementaranalyse zu Verbindung 17.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	51.49	4.74	4.12	18.38
$C_{15}H_{14}NO_3S_2$	ber.:	56.23	4.40	4.37	20.02
$\cdot 1.50 H_2O$	ber.:	51.86	4.93	4.03	18.46

Das ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 71 Mitte, unten) zeigen keine Signale, somit gelang es das Nebenprodukt Tetraphenylphosphoniumtetrafluoroborat bei der Aufreinigung vollständig zu entfernen.

Abb. 71: NMR-Spektren von 17 in CD_3OD , 1H : 400 MHz (oben), ^{31}P : 162 MHz (Mitte), ^{19}F : 376 MHz (unten).

In den UV/Vis-Spektren von 17 (Abb. 72, Abb. 73) ist zu sehen, dass in abs. Methanol und entg. Wasser die gleiche Spezies vorliegt, da nahezu alle Extinktionsmaxima in beiden Spektren mit gleichen Bandenformen beobachtet werden, es treten nur hyper- und hypochrome Verschiebungen auf. Es werden keine lösungsmittelabhängigen Verschiebungen der Absorptionsmaxima beobachtet. In den in Wasser aufgenommenen Spektren (Abb. 73) fehlen klare Maxima bei 302 und 445 nm, allerdings sind hierfür bei 313 und 442 nm deutliche Schultern

zu erkennen. Ähnliche Extinktionsmaxima werden auch bei den nichtoxidierten Phenothiazin-derivaten beobachtet,^[91,93,96] dabei handelt es um $\pi\pi^*$ -Übergänge ausgehend vom Singulettgrundzustand.^[201] Die breite Bande zwischen 400 und 600 nm mit ihrem größten Extinktionsmaximum bei 514 nm und die breite Bande zwischen 600 und 1000 nm sind für die oxidierte Radikalspezies charakteristisch.^[78,80,82,86,124,202–204] Die erstgenannte Bande lässt sich SOMO-SOMO-Übergängen ausgehend vom D_0 -Zustand^[204] und die zweite Bande den Charge-Transfer-Übergängen^[203] zuordnen. Die breite Bande zwischen 400 und 600 nm weist eine vergleichbare Bandenform wie die entsprechende Bande im UV/Vis-Spektrum des *N*-Methylphenothiazinylradikals^[78] auf. Die Extinktionsmaxima bei 445 und 514 nm in Methanol sind geringfügig bathochrom gegenüber denjenigen von *N*-Methylphenothiazin in Acetonitril (437, 511 nm) verschoben und zeigen vergleichbare Extinktionskoeffizienten.^[78] Die Bande zwischen 600 und 1000 nm zeigt zwei Extinktionsmaxima mit ähnlicher Absorption und eine Schulter bei 696 nm.

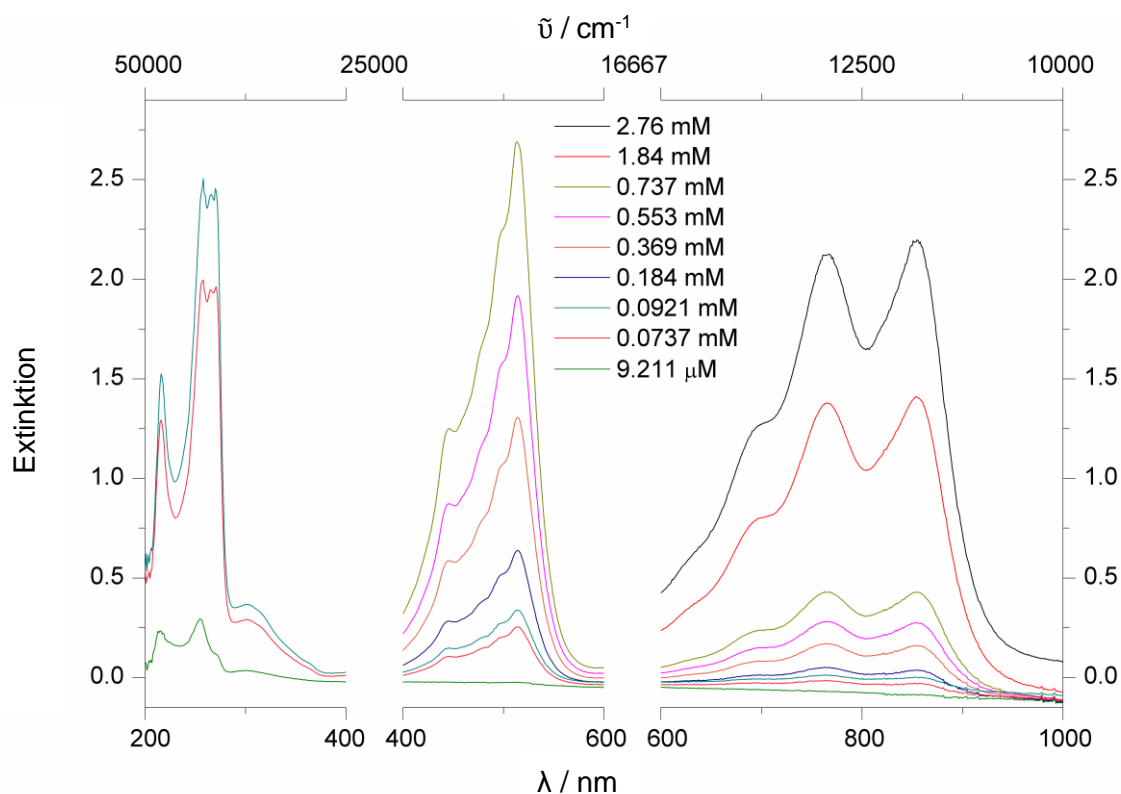


Abb. 72: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 17 in abs. Methanol.

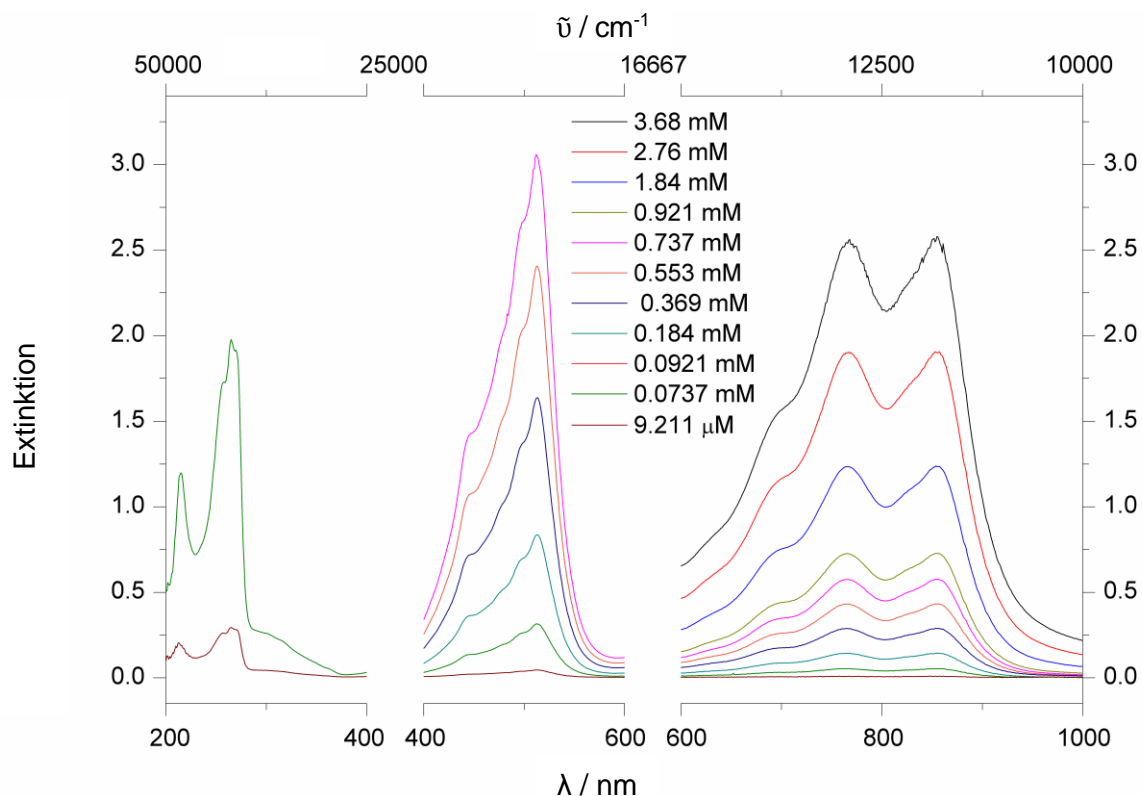


Abb. 73: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 17 in entgastem Wasser.

Durch Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes können in verdünnten Lösungen ($c \leq 10 \text{ mM}$) zu den Extinktionsmaxima die lösungsmittelabhängigen Extinktionskoeffizienten bestimmt werden.^[205]

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 3.3.1-1}$$

E : Extinktion

I_0 : Intensität des einfallenden Lichtstrahls

I : Intensität des austretenden Lichtstrahls

ε : Extinktionskoeffizient [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c : Probenkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

d : Küvettendurchmesser [cm]

Tab. 8: Übersicht der zu den UV/Vis-Maxima gehörenden Extinktionskoeffizienten von **17** in abs. Methanol und entgastes Wasser.

in abs. Methanol		in entgastes Wasser	
Maximum / nm	$\epsilon / (\text{M} \cdot \text{cm})^{-1}$	Maximum / nm	$\epsilon / (\text{M} \cdot \text{cm})^{-1}$
854	770	857	670
766	750	765	670
514	3550	513	4540
445	1590	Schulter	
302	3620	Schulter	
271	26620	270	26000
265	26410	265	26830
258	27100	258	23460
216	17550	215	16270

Verbindung **17** wurde als Feststoff (Abb. 74, oben) und gelöst in Methanol (Abb. 74, Mitte) bzw. in dest. Wasser (Abb. 74, unten) mittels ESR-Spektroskopie untersucht und zeigt jeweils einen g_{iso} -Wert von 2.007 mit unterschiedlicher Feinaufspaltung. Da für die in Lösung gemessenen Spektren ähnliche Resonanzfrequenzen (Methanol: 9.719 GHz, Wasser: 9.725 GHz) gefunden wurden, befinden sich die ESR-Signale in Lösung bei sehr ähnlichem Magnetfeld. Für die Festkörpermessung wurde eine Resonanzfrequenz von 9.788 GHz ermittelt und somit verschiebt sich das ESR-Signal im Festkörperspektrum um rund 2 mT zu höherem Feld. Der g -Wert liegt, wie für organische Radikale zu erwarten, nahe bei dem g -Wert für ein freies Elektron ($g = 2.0023$), da das ungepaarte Elektron zu dem ESR-Signal führt. Die Abweichung kommt durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen zustande. Es wurden für verschiedene Pheno-thiazinyl-Derivate vergleichbare g -Werte bestimmt.^[86,89,206,207]

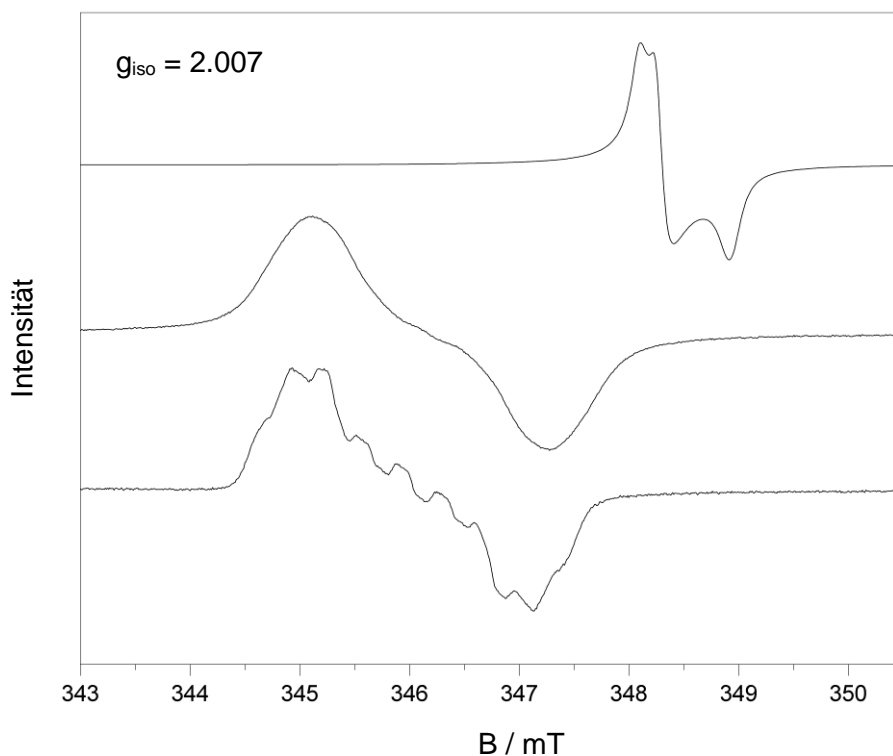


Abb. 74: ESR-Spektren von **17** als Feststoff (oben), in abs. Methanol (Mitte) und in entgastem Wasser (unten) bei 22 °C.

Die Hyperfeinaufspaltung kommt durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetisch aktiven Kernen (z. B. ^1H -, ^{14}N -, ^{13}C -Kern) im Molekül zustande. Zu einer Linienverbreiterung der Feinaufspaltung können intermolekulare Radikal-Radikal-Wechselwirkungen und Wechselwirkungen zwischen Radikal und diamagnetischen Molekülen führen. Dabei spielen Viskosität und Polarität des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle.^[206,208–210] Der deutliche Unterschied zwischen dem ESR-Signal von **17** in Methanol und dest. Wasser könnte auf die unterschiedliche Solvation von **17** zurückzuführen sein. Das Festkörperspektrum zeigt kein symmetrisches ESR-Signal. Dies deutet auf eine anisotrope Radikalumgebung im pulverförmigen Material hin.^[86]

Die konzentrationsabhängigen ESR-Spektren in abs. Methanol (Abb. 75) zeigten, dass bei keiner hier untersuchten Konzentration eine Hyperfeinaufspaltung beobachtet werden kann. Die Signalintensität nimmt wie erwartet mit der Radikalkonzentration zu. Die konzentrationsabhängigen ESR-Spektren in dest. entgastem Wasser (Abb. 76) zeigen, dass die Hyperfeinaufspaltung mit zunehmender Konzentration von **17** abnimmt. Dies kann wie folgt erklärt werden: Bei Lösungen niedriger Radikalkonzentration spiegeln sich im ESR-Signal allein die intramolekularen Elektron-Kern-Wechselwirkungen wider und somit zeigen diese Lösungen eine ausgeprägte Hyperfeinaufspaltung. Mit zunehmender Konzentration überwiegen die intermolekulare Radikal-Radikal-Wechselwirkungen in Form von Dipol-Dipol-Wechselwirk-

ungen und Spinaustausch. Diese Wechselwirkungen, die durch abnehmende Radikal-Radikal-Abstände zunehmen, führen zur Linienverbreiterung der Hyperfeinaufspaltung.^[208]

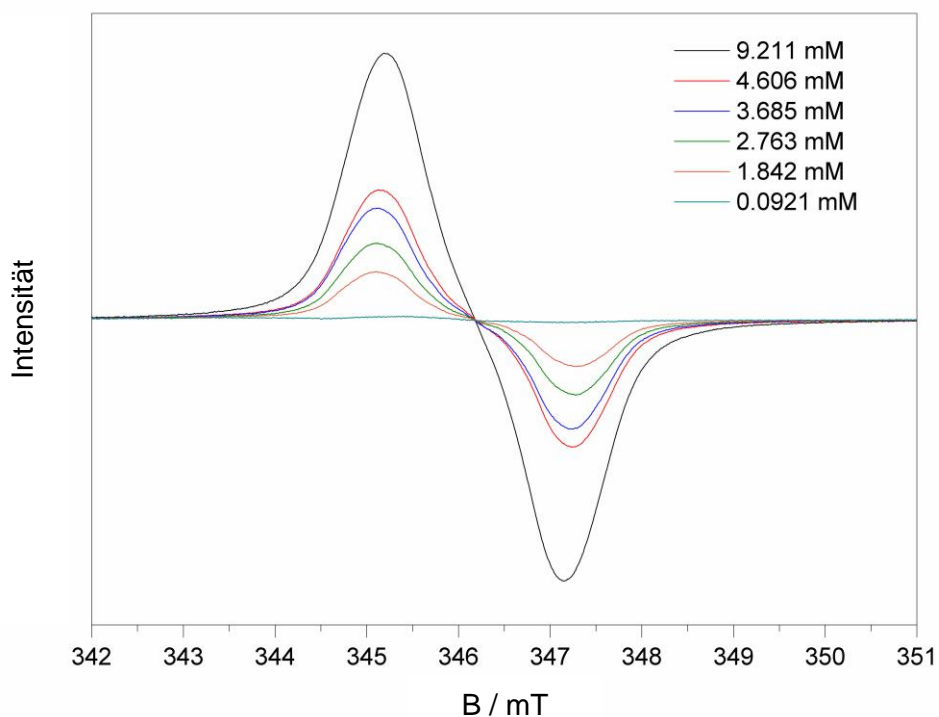


Abb. 75: Konzentrationabhängige ESR-Spektren von 17 in abs. Methanol bei 22 °C.

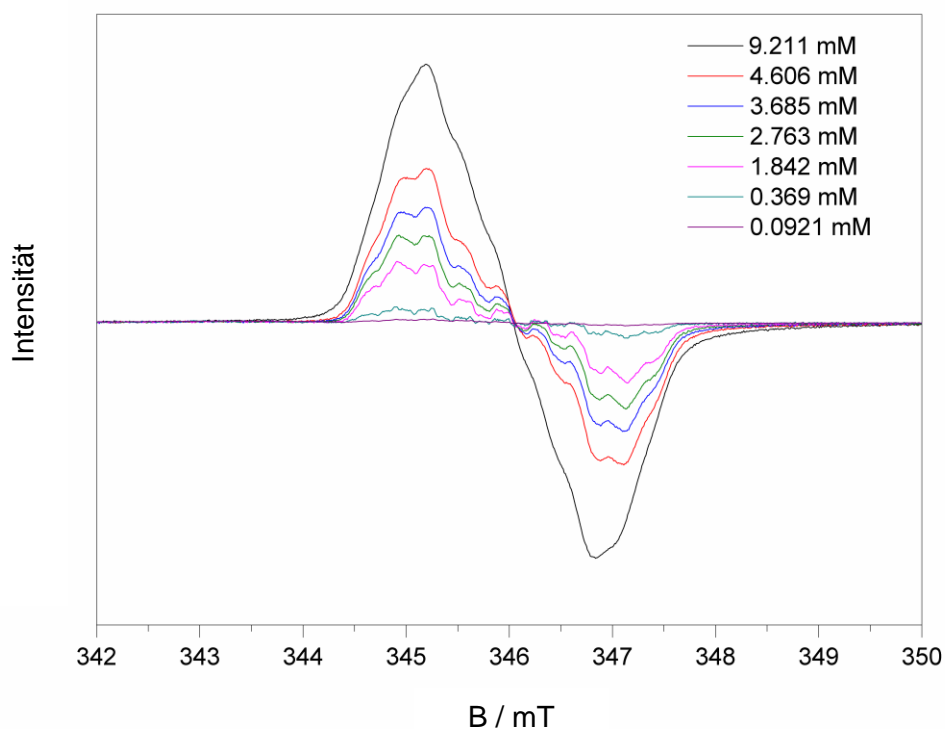
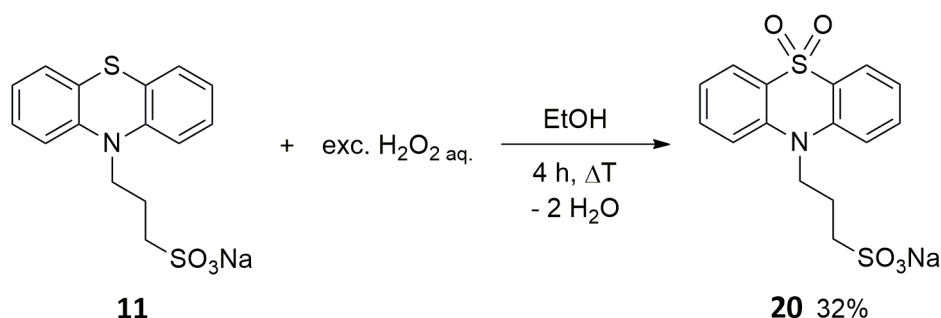


Abb. 76: Konzentrationabhängige ESR-Spektren von 17 in entg. Wasser bei 22 °C.

3.3.2 Diamagnetische Phenothiazinylpropansulfonat-Spezies mit S(IV) und S(VI)

Für das weitere Verständnis der Oxidation des Phenothiazinylpropansulfonat-Anions sollten ebenfalls die diamagnetischen Spezies mit S(IV) (**18**, **19**) und S(VI) (**20**) synthetisiert und charakterisiert werden.

Für die geplante Synthese des Natriumoxophenothiazin-Derivats **18** wurde die Arbeit von *Gilman* und *Nelson*^[84] herangezogen. Allerdings wurde dabei mit einer Ausbeute von 32% das Natriumdioxophenothiazin-Derivat **20** in Form farbloser Nadeln erhalten.

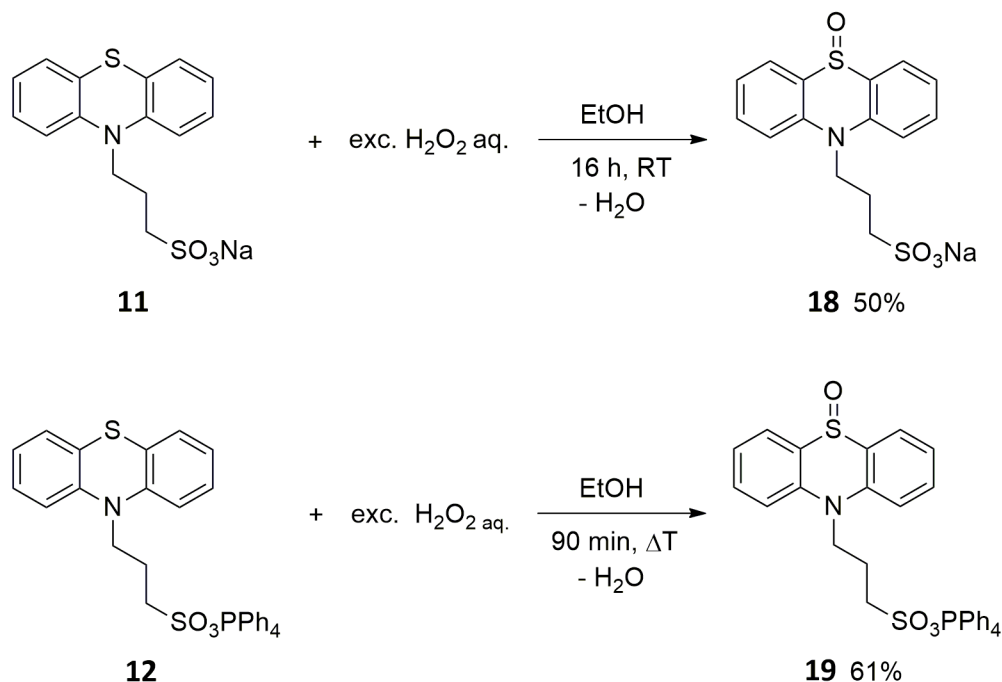


Schema 9: Synthese von Natrium-S,S-dioxo-N-phenothiazinylpropansulfonat.

Für die Umsetzung wurde das Natriumphenothiazin-Salz in Ethanol suspendiert und im deutlichen Überschuss (exc.) eine 30%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung erhalten und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde nicht, wie in der Literatur beschrieben, erneut Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Zusätzlich konnte nicht, wie ebenfalls in der Literatur beschrieben, durch Zugabe von dest. Wasser ein Feststoff gefällt werden, da hier das Edukt und das gewünschte Produkt als Natriumsalz vorliegen und so in Wasser sehr gut löslich sind. Deshalb wurde die Lösung eingeeengt und zur Aufreinigung wurde das Konzentrat in reichlich THF getropft. Dabei fielen geringe Mengen farbloser Feststoff aus. Die THF-Lösung wurde erneut eingeeengt und in reichlich Diethylether getropft. Der reichlich ausgefallene, farblose Feststoff wurde anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Um die Oxophenothiazin-Derivate zu erhalten wurde die Syntheseroute stark optimiert. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten wurden das Natrium- (**11**) und das Tetraphenylphosphonium-N-phenothiazinylpropansulfonat (**12**) in der Synthese getestet. Das Natriumsalz wurde in Ethanol unter Erwärmen gelöst, mit einem deutlichen Überschuss 30%iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktionslösung stark eingeeengt worden war, wurde diese in reichlich stark gerührtes THF getropft. Der

ausgefallene Feststoff wurde mit THF und Diethylether gewaschen. Es wurde mit einer Ausbeute von 50% Natrium-S-oxo-N-phenothiazinylpropansulfonat (**18**) erhalten.



Schema 10: Synthese von S-Oxo-N-phenothiazinylpropansulfonaten.

Das Tetraphenylphosphonium-Salz wurde ebenfalls in Ethanol gelöst und mit einem deutlichen Überschuss von 30%iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung für 90 min unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde stark eingeeengt und in reichlich dest. Wasser getropft. Da kein Feststoff ausfiel, wurde das Volumen erneut reduziert, um die Ethanolkonzentration in der wässrigen Lösung zu minimieren. Die wässrige Lösung wurde mit reichlich Dichlormethan versetzt und das Tetraphenylphosphonium-S-oxo-N-phenothiazinylpropansulfonat (**19**) konnte erfolgreich extrahiert werden. Anschließend konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 61% als farbloser Feststoff erhalten werden.

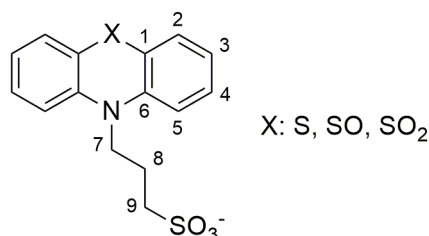


Abb. 77: Nummerierung der Kohlenstoffatome des Anions für die Zuordnung der NMR-Signale.

In den ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen oxidierten Phenothiazinyl-Derivate (Abb. 78) sind deutliche Tieffeldverschiebungen der Protonen des Phenothiazinbausteines zu erkennen.

Die Tieffeldschiebung der Signale nimmt mit dem Oxidationsgrad des Schwefelatoms zu, da durch diesen den anellierten Benzolringen Ladungsdichte entzogen wird. Dieser Effekt ist aber schwächer als bei den Acridonyl-Derivaten (Abb. 63 Mitte, unten). Weiterhin verändert sich mit der Oxidation die Reihenfolge der Signale. Im Edukt erfährt das Proton 4, danach die Protonen 2 und 5 die meiste Entschirmung, aber in den oxidierten Spezies erfährt das Proton 2 gefolgt von den Protonen 5 und 4 die größte Entschirmung. Dies wurde durch 2D-NMR-Messungen bestimmt (im Anhang, Abb. 204 ff und Abb. 210 ff). Das Proton 3 befindet sich in den oxidierten Spezies im Vergleich zu den restlichen Protonensignalen der anellierten Benzolringe bei 7.28 ppm (**18**), 7.26 ppm (**19**) bzw. 7.35 ppm (**20**) deutlich im Hochfeld, auch wenn es gegenüber dem entsprechenden Proton im Edukt um 0.35 ppm (**18**), 0.33 ppm (**19**) bzw. 0.42 ppm (**20**) ins Tieffeld verschoben ist

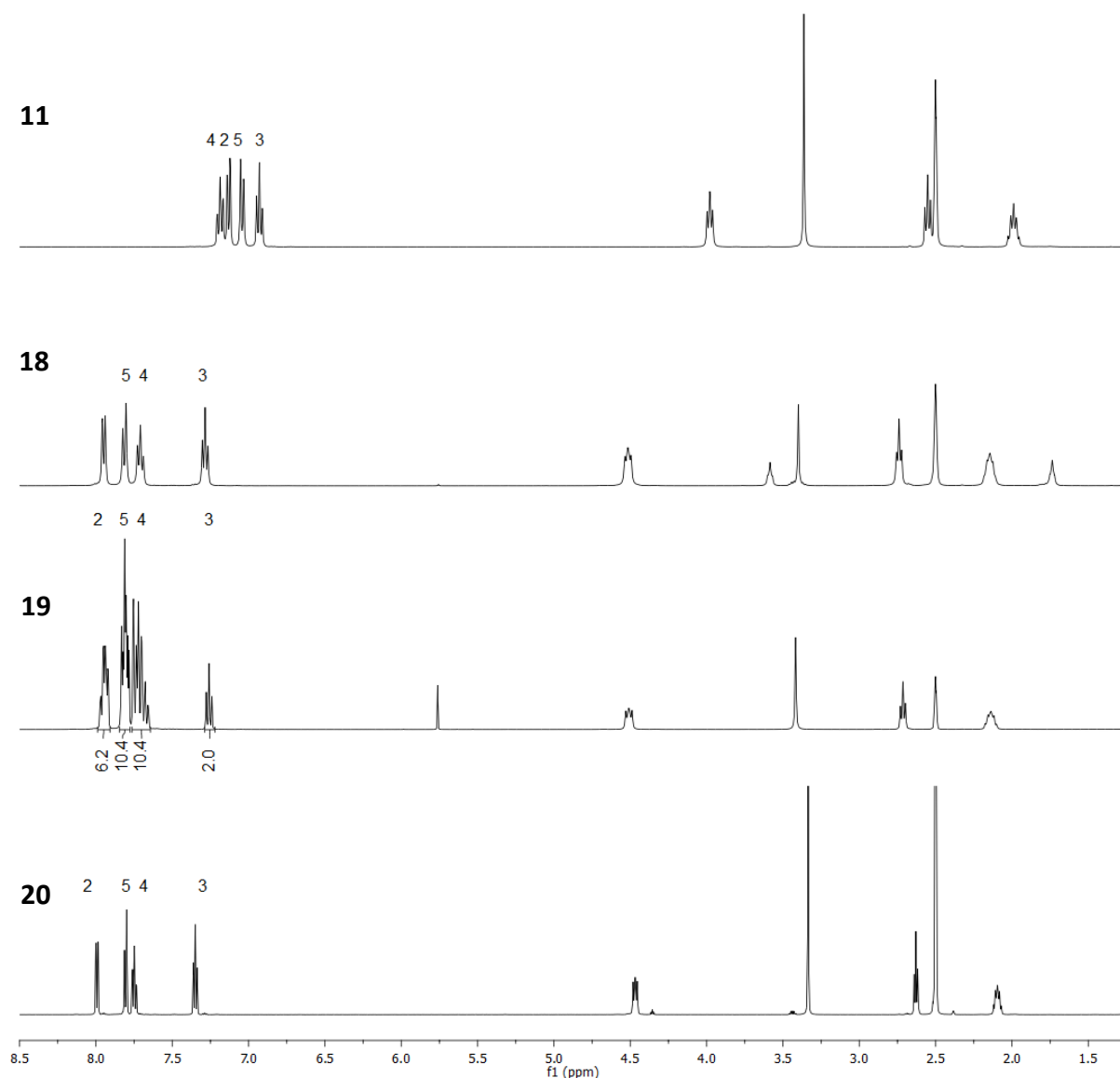


Abb. 78: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **11**, **18**, **19** und **20** in $\text{DMSO}-d_6$ bei 400 MHz mit Zuordnung der Signale der Protonen der anellierten Benzolringe (bei ~3.3 ppm Signal von H_2O aus dem deut. Lösungsmittel).

Das Proton 7 in der Propylkette erfährt in den oxidierten Spezies ebenfalls eine Tieffeldverschiebung von 3.98 ppm (**11**) auf rund 4.50 ppm, dabei spielt der Oxidationsgrad keine Rolle. Die Signale, besonders die der Propylkette, sind im ^1H -NMR-Spektrum von **18** im Vergleich zu den anderen hier gezeigten Spektren (Abb. 78) deutlich verbreitert. Dies könnte auf Solvatationseffekte oder auf dynamische Effekte zurückzuführen sein.^[176] Im ^1H -NMR-Spektrum von **19** sind die Signale der Protonen der anellierten Benzolringe in den Positionen 2, 4 und 5 mit den Protonen des Tetraphenylphosphoniumkations zu drei Multipletts überlagert. Dies ist ein deutlicher Unterschied zum ^1H -NMR-Spektrum des dazugehörigen Edukts (**12**) (Abb. 43, Mitte), da dort die Protonensignale des Kations und Anions klar voneinander separiert sind.

Die Sulfideinheit der Phenothiazingruppe im Edukt liefert direkt keine intensiven IR-aktiven Banden. Es werden aber diverse Kombinationsschwingungen, an denen die Sulfideinheit beteiligt ist, beobachtet.^[192] Die oxidierten Phenothiazineinheiten liefern im Gegensatz dazu charakteristische Banden, die das ATR-IR-Spektrum (Abb. 79) maßgeblich prägen.

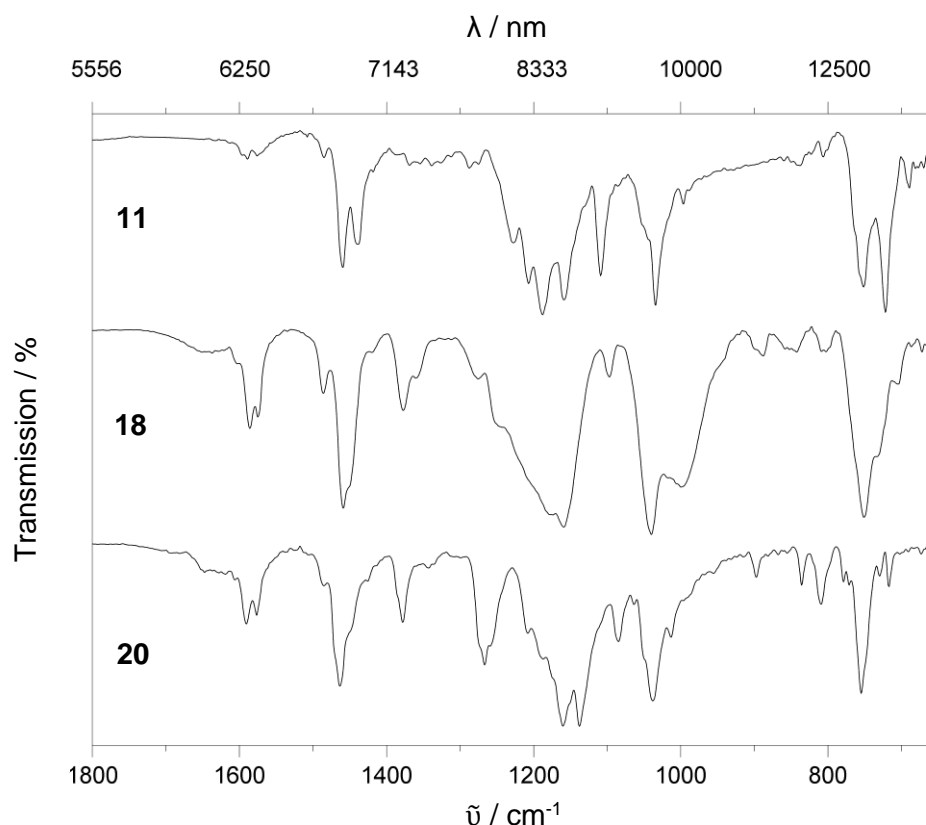


Abb. 79: Ausschnitt aus den ATR-IR-Spektren von **11**, **18** und **20** zum Vergleich der charakteristischen Banden.

Die Sulfinylgruppe der Verbindung **18** führt zu der intensiven Bande bei 1040 cm^{-1} , die der SO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.^[93,211] Die Sulfonyleinheit liefert mehrere

charakteristische Banden im IR-Spektrum von Verbindung **20**. Die Bande mit Schulter bei 1267 cm^{-1} kann den asymm. SO-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die dazugehörigen symm. SO-Valenzschwingungen liefern einen Beitrag mit zwei Banden zu den nicht klar getrennten Banden um 1161 cm^{-1} .^[212,213] Die zwei Banden bei 1586 und 1575 cm^{-1} (**18**) bzw. 1591 und 1577 cm^{-1} (**20**) lassen sich den Valenzschwingungen der Phenylringe zuordnen.^[214] Die beiden *S*-Oxo-*N*-phenothiazinylpropansulfonat-Salze zeigen in ihren ESI-MS-Spektren (Abb. 80) im Messbereich für negativ geladene Ionen als Hauptfragment mit $m/z = 336.1$ das vollständig erhaltene *S*-Oxo-*N*-phenothiazinylpropansulfonat.

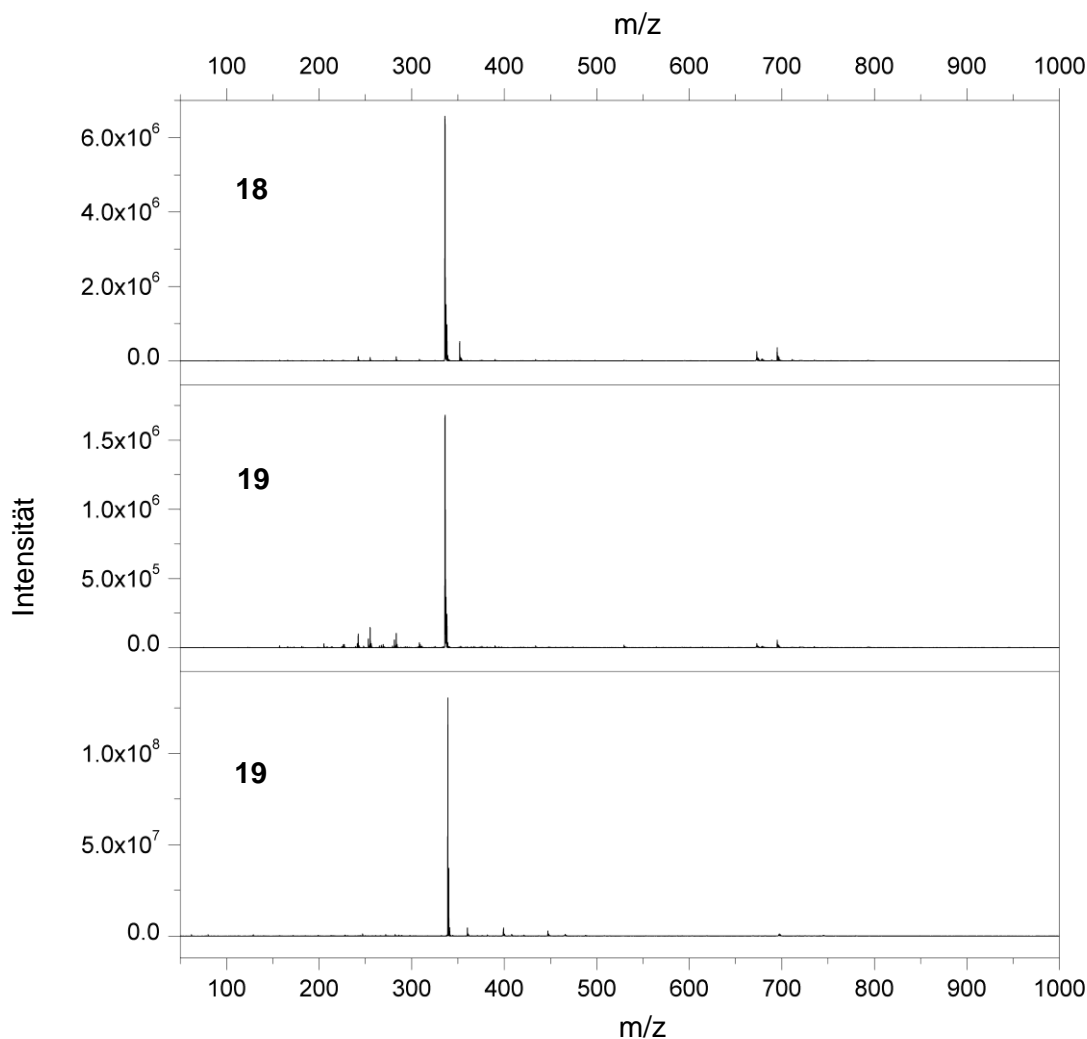


Abb. 80: ESI-MS-Übersichtsspektrum von $m/z = 50 - 1000$ von Verbindung **18** (oben) für negativ geladene Ionen und von Verbindung **19** für negativ (Mitte) und positiv geladene Ionen (unten) in Methanol.

Das ESI-MS-Spektrum im Messbereich für positiv geladene Ionen von **19** (Abb. 80, unten) zeigt das Fragment bei $m/z = 339.0$ für das Tetraphenylphosphoniumion als alleiniges Hauptfragment. Bei **18** können die weiteren, im ESI-MS-Spektrum (Abb. 81) für negativ geladene Ionen, mit der nächst niedrigeren Intensität enthaltenen Signale verschiedenen Fragmenten des Anions zugeordnet werden. Das Signal bei $m/z = 352.0$ entspricht dem Dioxo-*N*-pheno-

thiazinylpropansulfonat, somit entsteht bei der Synthese von **18** ebenfalls in Spuren die Verbindung **20**, da im ESI-MS-Spektrum von **19** dieses Signal nicht vorhanden ist und somit das Fragment wohl nicht erst unter den Messbedingungen entsteht. Das Signal bei $m/z = 673.1$ entspricht dem Aggregat aus zwei Oxo-*N*-phenothiazinylpropansulfonaten und einem Proton. Das Signal bei $m/z = 695.1$ entspricht dem Aggregat aus zwei Oxo-*N*-phenothiazinylpropansulfonat und einem Natriumkation.

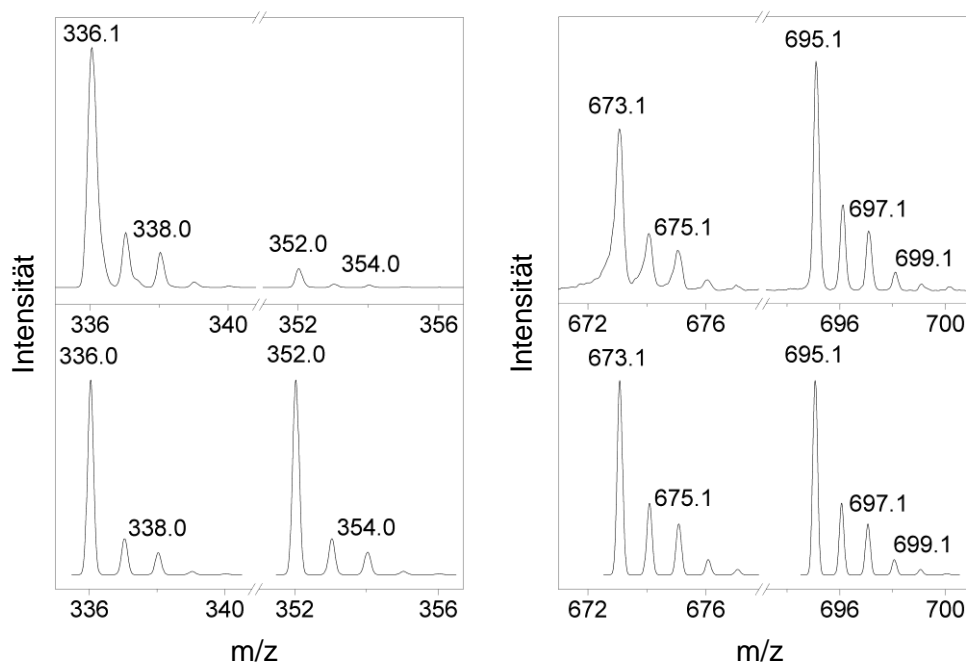


Abb. 81: Vergleich der intensivsten Signale von Verbindung **18** (oben) mit deren Simulation (unten).

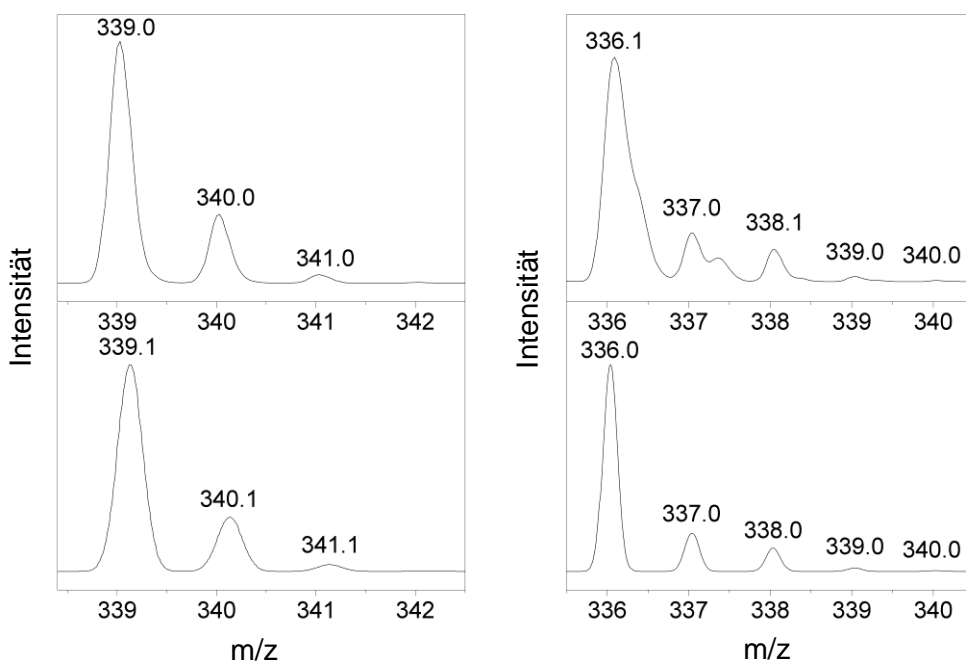


Abb. 82: Vergleich der Hauptsignale von Verbindung **19** bei $m/z = 339.0$ (+, links) und 336.0 (–, rechts) (jeweils oben) mit deren Simulation (jeweils unten).

Aus einer gesättigten ethanolischen Lösung von Natrium-*S,S*-di-oxo-*N*-phenothiazinylpropan-sulfonat konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Nadeln erhalten werden. Zwei Äquivalente **20** kristallisieren mit 4.5 Wassermolekülen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus, da vier Moleküle der Verbindung **20** mit neun Wassermolekülen in einer Elementarzelle enthalten sind. Dieser Befund spiegelt sich in der Elementaranalyse (Tab. 9) wider.

Tab. 9: Elementaranalyse zu Verbindung 20.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	43.13	4.68	3.27	15.89
$C_{15}H_{14}NO_5S_2Na$	ber.:	47.99	3.76	3.73	17.08
$\cdot 2.25 H_2O$	ber.:	43.32	4.48	3.37	15.42

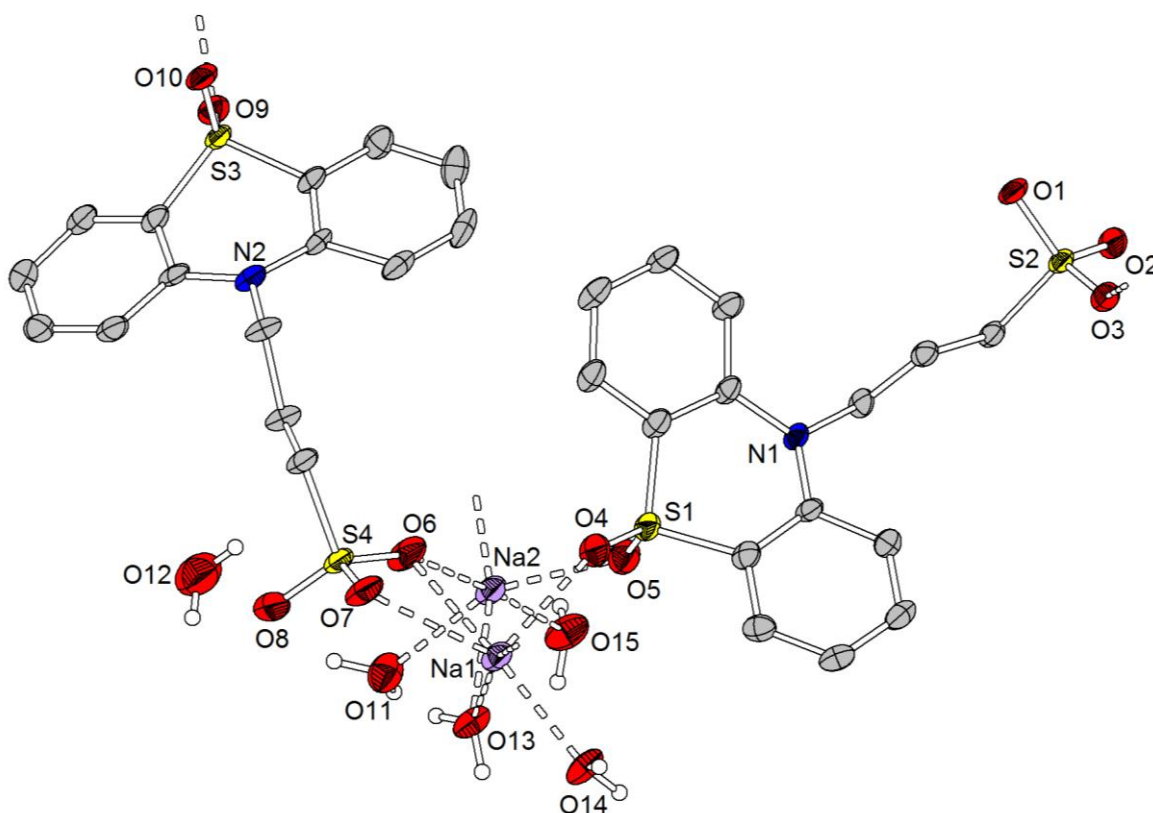


Abb. 83: Röntgenstruktur von 20 mit ausgewählten Abstände [Å] und -winkeln [°] für das Natriumion: Na1-O3 2.392(3), Na1-O4 2.411(3), Na1-O6 2.842(3), Na1-O7 2.494(3), Na1-O13 2.368(3), Na1-O14 2.356(3), Na2-O5 2.421(3), Na2-O6 2.287(3), Na2-O9 2.344(3), Na2-O11 2.432(4), Na2-O13 2.598(3), Na2-O15 2.312(3); O14-Na1-O13 81.47(1), O14-Na1-O3 81.67(1), O13-Na1-O3 158.74(1), O14-Na1-O4 98.90(1), O13-Na1-O4 111.65(1), O3-Na1-O4 83.73(1), O14-Na1-O7 149.73(1), O13-Na1-O7 102.14(1), O3-Na1-O7 86.24(1), O4-Na1-O7 107.26(1), O14-Na1-O6 149.18(1), O13-Na1-O6 69.90(1), O3-Na1-O6 128.73(1), O4-Na1-O6 81.89(1), O7-Na1-O6 52.56(9), O6-Na2-O15 175.55(2), O6-Na2-O9 88.06(1), O15-Na2-O9 92.47(1), O6-Na2-O5 104.43(1), O15-Na2-O5 79.96(1), O9-Na2-O5 93.10(1), O6-Na2-O11 91.28(1), O15-Na2-O11 84.30(1), O9-Na2-O11 104.09(1), O5-Na2-O11 157.15(1), O6-Na2-O13 75.78(1), O15-Na2-O13 103.11(1), O9-Na2-O13 162.46(1), O5-Na2-O13 97.46(1), O11-Na2-O13 70.06(1).

Das Wassermolekül mit O12 liegt dementsprechend nur zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit (Abb. 83). Durch die Oxidation des Natrium-*N*-phenothiazinylpropansulfonats (**11**) mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung wurde der Schwefel in der Phenothiazineinheit vierfach oxidiert. Somit wurde das Sulfid zu einem Sulfon oxidiert und die Umgebung des Schwefelatoms hat sich folglich im Vergleich zum Edukt **11** am stärksten strukturell verändert.

Die Natriumionen sind, im Gegensatz zum Edukt der Verbindung **20**, verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Drei Sulfonat-, drei Sulfonsauerstoffatome und vier Wassermoleküle werden zur Koordination der zwei Natriumkationen verwendet. Das Sauerstoffatom O6 der einen Sulfonateinheit und das Sauerstoffatom O13 eines Wassermoleküls verbrücken beide Natriumzentren im Winkel von 88.55° (Na1-O6-Na2) und 92.89° (Na1-O13-Na2) miteinander. Beide Natriumionen sind dadurch in räumlicher Nähe zu einander mit einem Na-Na-Abstand von 3.602 \AA . An der Koordination des Natriumzentrums Na1 sind zwei Wassermoleküle, im Gegensatz dazu an derjenigen des Natriumzentrums Na2 drei Wassermoleküle beteiligt. Das Natriumkation Na1 besitzt vier ähnliche O-Na-Abstände von 2.36 \AA bis 2.41 \AA und zwei längere Abstände mit 2.842 \AA (O6-Na1) und 2.494 \AA (O7-Na1). Die beiden längeren Abstände spannen den kleinsten O-Na-O-Winkel um Na1 mit 52.56° auf. Der größte Winkel wird von O13 über Na1 und O3 mit 158.74° aufgespannt. Kein O-Na1-O-Winkel entspricht annähernd einem für Oktaeder charakteristischen Winkel von 90° bzw. 180° .^[188] Das Natriumzentrum Na2 besitzt O-Na-Abstände zwischen 2.29 \AA und 2.60 \AA . Dieses Zentrum weist näherungsweise Oktaederwinkel auf mit 175.55° (O6-Na2-O15), 93.10° (O5-Na2-O9), 92.47° (O9-Na2-O15), 91.28° (O6-Na2-O11) und 88.06° (O6-Na2-O9). Der kleinste Winkel wird mit 70.06° zwischen den koordinierenden Wassermolekülen (O11, O13) und dem Natriumzentrum aufgespannt. Die Koordinationsgeometrie für das Na1-Zentrum findet sich in der Kristallstruktur von Dinatrium-(2*RS*,3*SR*)-tartrat wieder, auch wenn die Na-O-Abstände eher denen für das Na2-Zentrum entsprechen.^[215]

Der Unterschied zwischen den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen von **20** liegt hauptsächlich in der Koordination der Anionen zu den Natriumzentren und in der Koordinationsumgebung der Natriumkationen (Abb. 83). Das Anion mit den kleineren Atombezeichnungen koordiniert mit dem Sauerstoffatom O3 der Sulfonateinheit und verbrückt mit der Koordination der beiden Sauerstoffatome O4, O5 der Sulfoneinheit die beiden Natriumzentren. Das andere Anion koordiniert mit den zwei Sulfonatsauerstoffatomen O6 und O7 an das Natriumzentrum Na1 und einem Sulfonsauerstoffatom O9 an das Na2-Zentrum. Die

Unterschiede in den Anionen (Abb. 84) sind minimal, sowohl bei der Anordnung der Propylkette im Raum (5.289 Å für S2-N1 und 5.268 Å für S4-N2), als auch bei den Torsionswinkeln zwischen den Schwefelatomen und den durch die anellierten Aromaten aufgespannten Ebenen (für S1: -173.31° , 171.29° , für S3: -168.93° , 171.88°). Dieses Ebenen spannen einen Winkel von 153.5° (für das Anion mit N1 / S1) bzw. 157.8° (für das Anion mit N2 / S2) auf und dadurch stehen die anellierten Benzolringe deutlich weiter weg von einander, als in der nicht oxidierten Phenothizineinheit des Edukts **11** (135.3°).

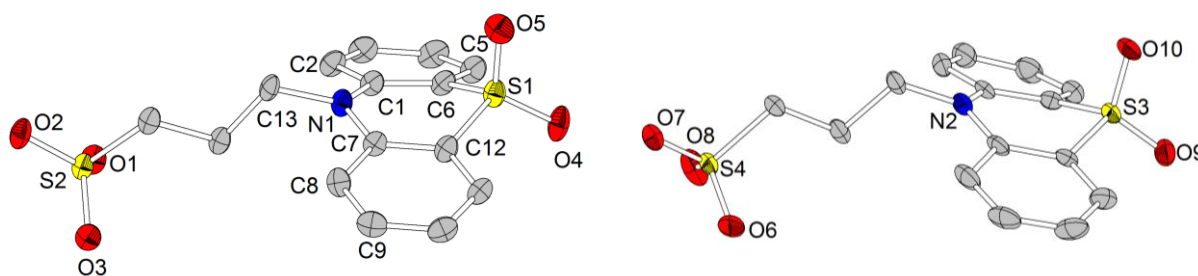


Abb. 84: Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [$^\circ$]: O1-S2 1.468(2), O2-S2 1.457(3), O3-S2 1.460(3), O4-S1 1.446(3), O5-S1 1.450(3), O6-S4 1.445(3), O7-S4 1.452(3), O8-S4 1.448(3), O9-S3 1.435(3), O10-S3 1.451(3); O4-S1-O5 $115.03(2)$, O2-S2-O3#1 $113.13(2)$, O2-S2-O1 $112.68(2)$, O3-S2-O1 $111.62(2)$, O9-S3-O10 $116.06(2)$, O6-S4-O8 $114.1(2)$, O6-S4-O7 $110.66(2)$, O8-S4-O7 $112.01(2)$.

Im Weiteren wird auf das Anion mit N1 und S1 eingegangen.

Die anellierten Benzolringe sind nicht völlig identisch, da der eine Ring nicht ideal planar ist, denn der Betrag des größten Torsionwinkels liegt bei 5.17° (für C5-C6-C1-C2), während der andere mit dem größten Torsionswinkel von 1.94° (für C12-C7-C8-C9) nahezu planar ist. Die kleinsten Winkel im Ring befinden sich um die zum Stickstoff benachbarten Brückenkopfkohlenstoffatome mit $116.9(3)^\circ$ (C6-C2-C1) und $116.4(3)^\circ$ (C12-C7-C8). Die weiteren Winkel befinden sich zwischen 119.1° und 122.6° und somit im erwarteten Bereich um 120° . Die Torsionswinkel zwischen der Ebene des anellierten Benzolrings und den Heteroatomen betragen für das Schwefelatom, wie oben genannt, -173.31° und 171.29° und für das Stickstoffatom 178.16° und -174.63° . Die C-C-Bindungslängen in der Phenothiazineinheit liegen zwischen 1.375 Å und 1.412 Å und somit im erwarteten Bereich um 1.39 Å.^[180] Das Schwefel- (S1) und Stickstoffatom (N1) befindet sich symmetrisch zwischen ihren benachbarten Kohlenstoffatomen (C1-N1 1.394 Å, C7-N1 1.397 Å und S1-C6 1.731 Å, S1-C12 1.734 Å) und diese Abstände sind vergleichbar mit den entsprechenden in Verbindung **11**. Der C1-N1-C7-Winkel im Ring beträgt $122.0(3)^\circ$ und ist somit der größte um das Stickstoffatom aufgespannte Winkel. Er ist vergleichbar mit dem entsprechenden Winkel in 10-(Prop-1-in-1-yl)pheno-

thiazin-5,5-dioxid,^[216] weniger mit demjenigen im Edukt, da dieser dort der kleinste der drei Stickstoffwinkel war. Die Winkel um das Schwefelatom S1 betragen 101.32° (C6-S1-C12), 115.03° (O5-S1-O6), 110.92° (C6-S1-O4), 109.14° (C6-S1-O5), $110.78(2)^\circ$ (C12-S1-O4) und 108.75° (C12-S1-O5). Die beiden S-O-Abstände betragen 1.446 \AA (O4-S1) und 1.450 \AA (O5-S1). Die Parameter für den inneren Ring sind vergleichbar mit denen in 10-(Prop-1-in-1-yl)-phenothiazin-5,5-dioxid^[216] und 1-(5,5-Dioxido-phenothiazin-10-yl)ethanon.^[217]

Die Propylkette ist mit 5.289 \AA (S2-N1-Abstand) gestreckter, als die im Edukt mit 4.117 \AA . Die Sulfonatgruppe weist drei ähnliche O-S2-Abstände von 1.45 \AA bis 1.47 \AA und drei ähnliche O-S2-O-Winkel von 111.62° bis 113.13° auf und ist somit vergleichbar mit der Sulfonateinheit im Edukt.

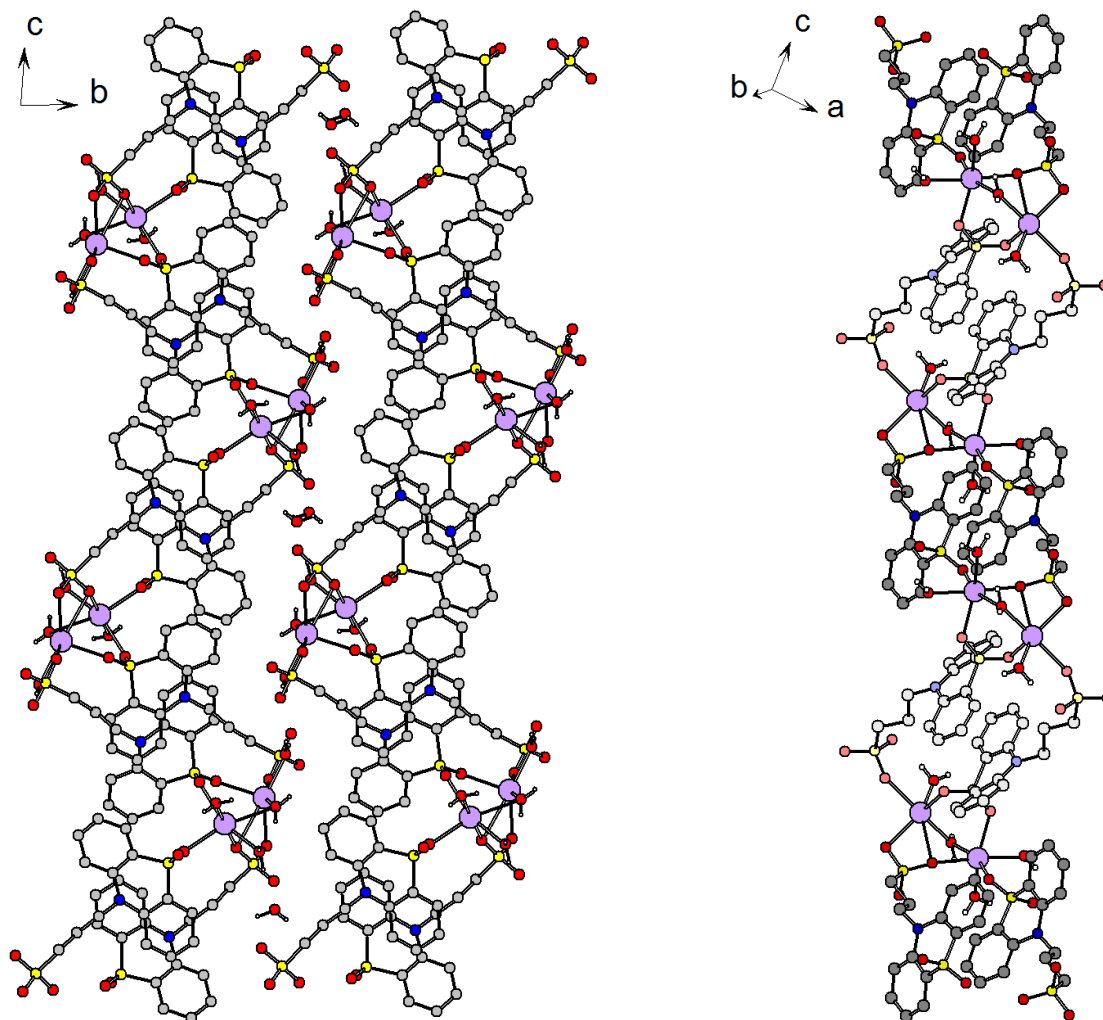


Abb. 85: Packungsdiagramm von **20** und Ausschnitt aus diesem: unterschiedliche Einfärbung der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen.

Über die Koordination der Sulfonat- und der Sulfoneinheit eines Anions an die Natriumzentren entstehen über Verbindung **20** hinweg Stränge (Abb. 85). Die Stränge interagieren nicht miteinander und zwischen den Strängen befindet sich ein Wassermolekül. In den Strängen

liegen die kristallographisch identischen Anionen um 180° gedrehtspiegelt (Abb. 85, Ausschnitt) übereinander.

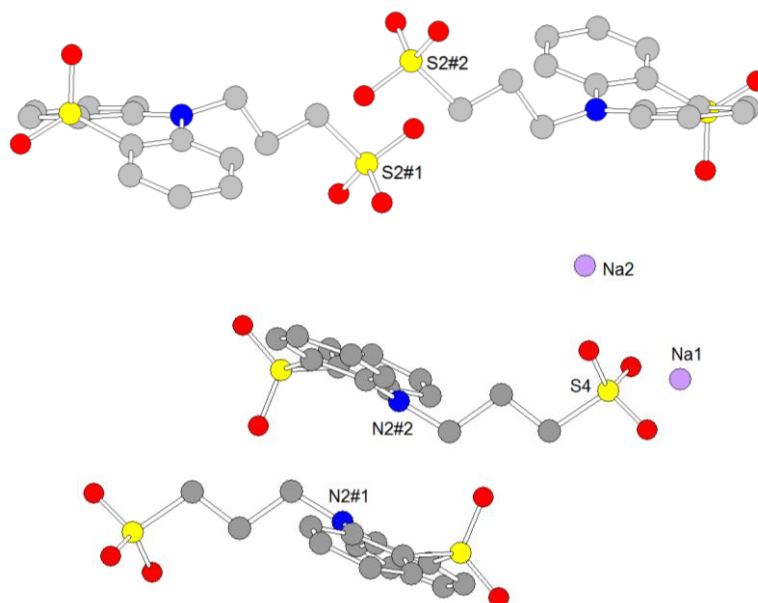


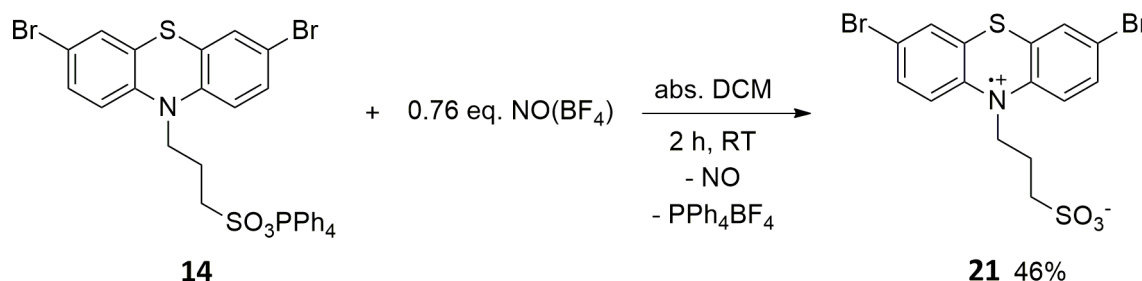
Abb. 86: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände [Å] mit unterschiedlicher Einfärbung der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen: N2#1-N2#2 4.273, S2#1-S2#2 4.556, S4-Na1 3.171, Na1-Na2 3.602.

Die kürzesten charakteristischen interionischen Abstände werden zwischen den kristallographisch abhängigen Anionen beobachtet. Der kürzeste N2-N2-Abstand beträgt 4.273 Å und der S2-S2-Abstand beträgt 4.556 Å. Diese Abstände sind kürzer als die entsprechenden Abstände im Edukt **11**. Der kürzeste S2-Na-Abstand ist mit 3.171 Å vergleichbar mit dem dazugehörigen Abstand im Edukt. Der kürzeste Na-Na-Abstand beträgt 3.602 Å und ist mit dem entsprechenden Abstand im Natrium-*N*-9-Acridonylpropansulfonat (**16**) vergleichbar, aber etwas kürzer als dieser im Edukt **11**.

Zusammenfassend ist zur Oxidation der Phenothiazineinheit zu diamagnetischen Spezies zu sagen, dass diese Oxidationen von S(II) zu S(IV) bzw. zu S(VI) mittels einem deutlichen Überschuss von 30%iger Wasserstoffperoxidlösung durchführbar sind und allein die Reaktionsdauer und -temperatur entscheiden, ob die Phenothiazineinheit mit S(IV) oder S(VI) erhalten wird. Die Synthese des Oxophenothiazinsulfonat-Salzes **19** ist aufgrund der handlicheren Aufarbeitung und der damit verbundenen höheren Ausbeute der Synthese von **18** vorzuziehen. Die Ausbeute für das Dioxophenothiazinsalz kann vermutlich durch einen noch größeren Überschuss von Wasserstoffperoxidlösung zu Beginn oder eine erneute Zugabe nach dem Erhitzen weiter erhöht werden.

3.3.3 3,7-Dibrom-*N*-phenothiazindiylpropansulfonat

Für die Synthese von **21** wurden die optimierten Bedingungen von Kap. 3.3.1 verwendet. Hierbei wurde mit einer Ausbeute von 46% ein dunkelviolett gefärbter Feststoff erhalten.



Schema 11: Synthese von 3,7-Dibrom-*N*-phenothiazindiylpropansulfonat.

Aufgrund des Paramagnetismus von **21** konnte kein aussagekräftiges ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 87, oben) aufgenommen werden. Im ³¹P-NMR und im ¹⁹F-NMR-Spektrum (Abb. 87, Mitte, unten) wurden keine Signale detektiert, was darauf hindeutet, dass das Nebenprodukt Tetraphenylphosphoniumtetrafluoroborat vollständig entfernt wurde.

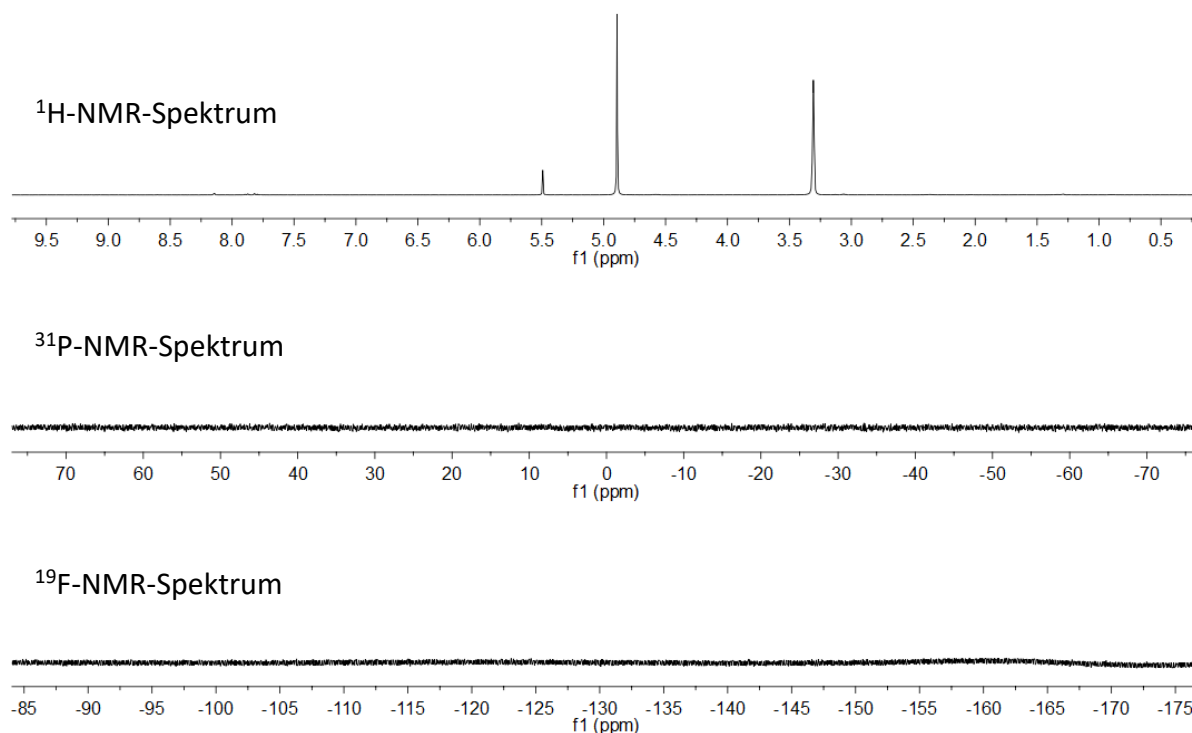


Abb. 87: NMR-Spektren von **21** in CD₃OD, ¹H: 400 MHz (oben), ³¹P: 162 MHz (Mitte), ¹⁹F: 376 MHz (unten).

Die UV/Vis-Spektren (Abb. 88, Abb. 89) zeigen, dass in abs. Methanol und in entgastem Wasser die gleiche Spezies vorliegen, da die Bandenformen in beiden Spektren identisch sind. Die Absorptionsmaxima zeigen deutlich lösungsmittelabhängige hyper- und hypochrome

Verschiebungen und batho- und hypsochrome Verschiebungen mit bis zu 3 nm. Das Absorptionsmaximum bei 682 nm im Spektrum in Methanol (Abb. 88) ist im Spektrum in Wasser (Abb. 89) höchstens als Schulter erkennbar. Die zu den Absorptionsmaxima gehörenden Extinktionskoeffizienten (ϵ) sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Die Bande zwischen 400 und 630 nm zeigt zwei Adsorptionsmaxima bei 470 und 567 nm in Methanol (Abb. 88) und ist in seiner Form vergleichbar mit dieser Bande des Phenothiazinylradikals in Acetonitril.^[78] Diese Maxima sind deutlich bathochrom gegenüber den entsprechenden Maxima von Verbindung **17** in Methanol (445, 514 nm) und denen des Phenothiazinylradikal in Acetonitril (435, 513 nm)^[78] verschoben.

Die Bande zwischen 650 und 1000 nm zeigt drei Absorptionsmaxima mit ähnlicher Absorption und ist gegenüber dieser Bande in Verbindung **17** in Methanol ebenfalls bathochrom verschoben. Verbindung **21** zeigt in entgastem Wasser keine drei Maxima, sondern zwei Maxima bei 766 und 854 nm und eine Schulter bei 696 nm.

Tab. 10: Übersicht der zu den UV/Vis-Maxima gehörenden Extinktionskoeffizienten von **21** in abs. Methanol und entgastem Wasser.

in abs. Methanol		in entgastem Wasser	
Maximum / nm	$\epsilon / (\text{M} \cdot \text{cm})^{-1}$	Maximum / nm	$\epsilon / (\text{M} \cdot \text{cm})^{-1}$
834	320	833	450
749	420	751	620
682	300	Schulter	
567	4820	568	2680
470	1490	468	1060
384	1073	381	950
312	4000	310	4130
281	26110	281	16940
262	22290	260	14420
224	16290	224	12270

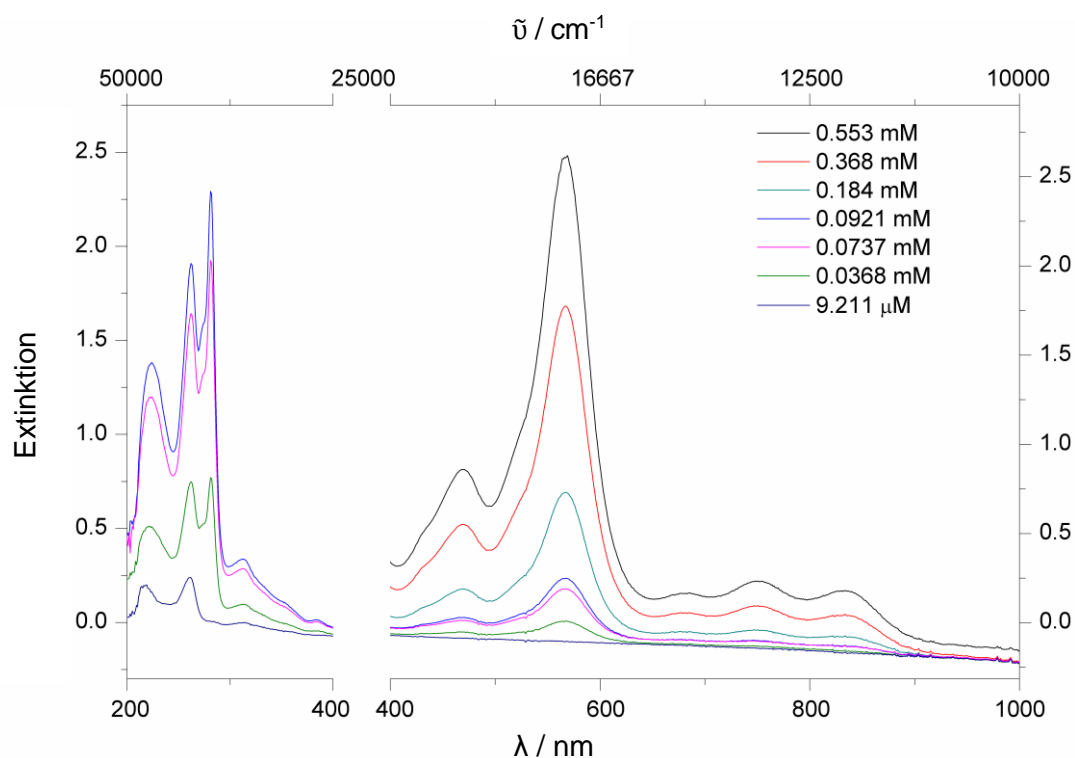


Abb. 88: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **21** in abs. Methanol.

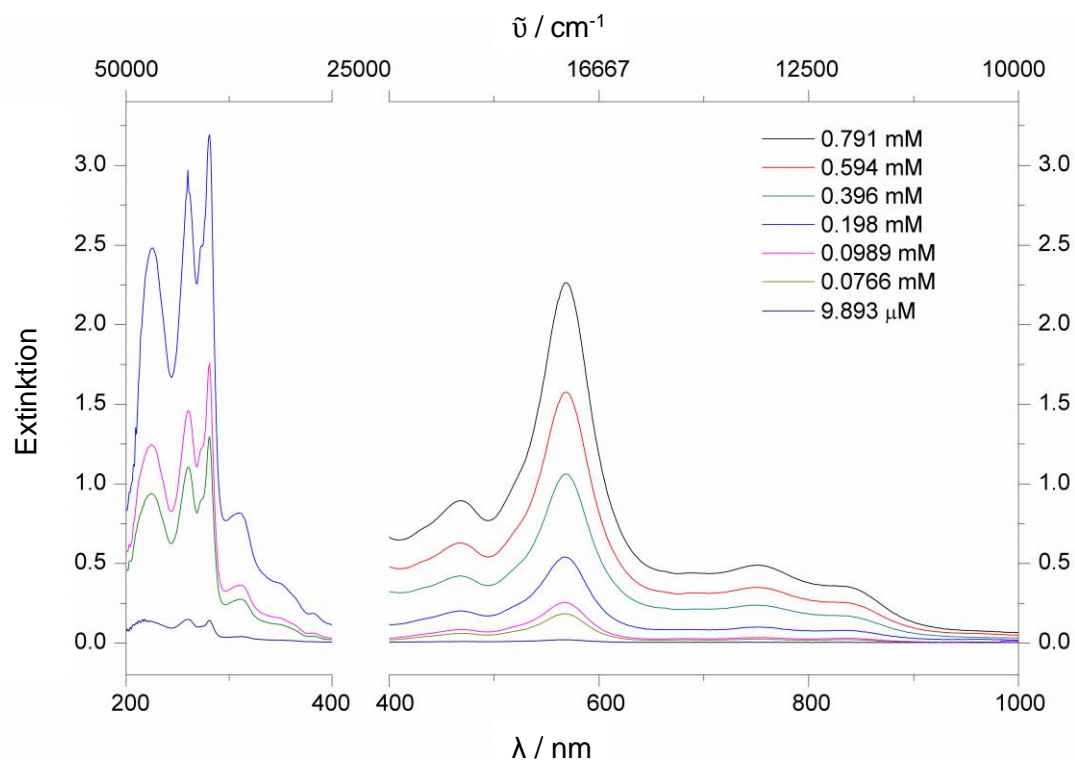


Abb. 89: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von **21** in entgastem Wasser.

Verbindung **21** zeigt in den ESR-Spektren (Abb. 90) in dest. Methanol eine geringe Feinstruktur des ESR-Signals im Vergleich zu diesem in entgastem Wasser mit jeweils einem g_{iso} -Wert von jeweils 2.009. Diese Lösungsmittelabhängigkeit im ESR-Spektrum zeigt ebenfalls Verbindung

17, aber mit einem g_{iso} -Wert von 2.007. Der Unterschied im g -Wert wird auf unterschiedliche Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt. Die verschiedene Hyperfeinaufspaltung weist darauf hin, dass das ungepaarte Elektron mit anderen Atomkernen im Molekül wechselwirkt.^[208]

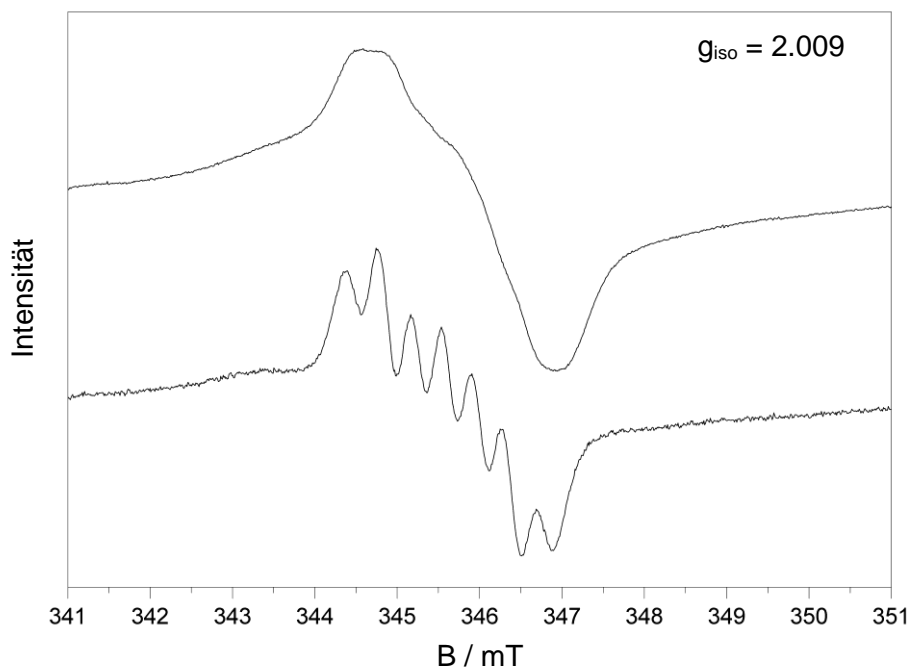
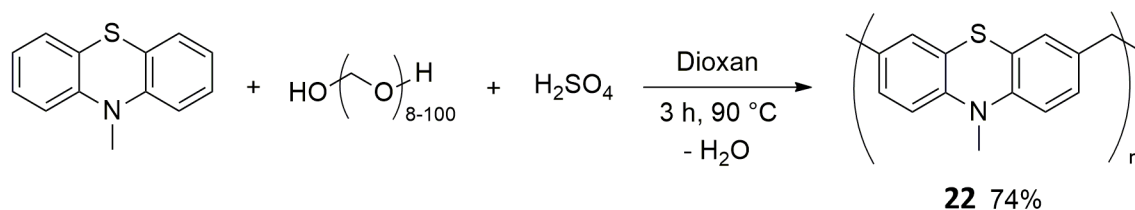


Abb. 90: ESR-Spektren von Verbindung 21 in abs. Methanol (oben) und in entgastem Wasser (unten) bei 22 °C.

3.4. Synthese eines *N*-Methylphenothiazin-Polymers und dessen Oxidation

Für ein weiterführendes Verständnis der immobilisierten Radikalspezies sollte ein Phenothiazinpolymer über eine Hydroxymethylierungsreaktion synthetisiert und deren Oxidation zur Radikalspezies untersucht werden. Die Basis hierfür bilden Untersuchungen von *Watarai*.^[218] *N*-Methylphenothiazin und Paraformaldehyd wurden in Dioxan suspendiert und für 10 min entgast. Konzentrierte Schwefelsäure wurde hinzuge tropft, das Reaktionsgemisch kurz gerührt und ohne Rühren für 3 h auf 90 °C erhitzt. Es wurde eine grün-lilafarbene Suspension erhalten. Diese wurde durch Eintropfen in reichlich stark gerührtes Methanol und anschließend in reichlich dest. Wasser aufgereinigt. So wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Im ersten Schritt der Polymerbildung wird der Phenothiazinbaustein von dem in-situ generierten Formaldehyd in 3- bzw. 7- Position elektrophil angegriffen. Der entstandene hydroxymethylierte Phenothiazinbaustein reagiert anschließend in einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem weiteren Phenothiazinbaustein unter Wasserabspaltung.^[219,220] In der Abfolge von Hydroxymethylierung und Friedel-Crafts-Alkylierung wird das Polymer aufgebaut.



Schema 12: Synthese von Poly(3,7-*N*-methylphenothiazinylmethylen).

Der farblose Feststoff ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Deshalb wurden zur weiteren Charakterisierung Festkörperspektren (Abb. 91 bis Abb. 94) aufgenommen.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 91) zeigt vier aromatische Signale, von denen das Signal bei 126 ppm eine Schulter zu höherem Feld aufweist.^[218] Da im Festkörperspektrum die Signale verbreitert sind, können mehrere Signale des Moleküls mit ähnlichen chemischen Verschiebungen in einem Peak des Spektrums enthalten sein.^[221] Des Weiteren zeigt das Spektrum zwei nahezu gleich intensive Signale bei 38 und 33 ppm. Diese lassen sich den Signalen der Methylengruppe am aromatischen Rückgrat und der Methylgruppe am Stickstoff zuordnen.^[218] Die Rotationsseitenbanden prägen ebenfalls das NMR-Spektrum in einem Abstand von 87.3 ppm (Abb. 91). Jedes Signal besitzt Rotationsseitenbanden im Hoch- und Tieffeld in einer Entfernung von einem Vielfachen der Rotationsfrequenz^[221] bzw. dem Verhältnis aus Rotationsfrequenz : Messfrequenz.^[176] Die Rotationsseitenbanden der aromatischen Signale liegen unter den Signalen der Methyl- und Methylengruppe. Es sind noch Spuren von Dioxan bei 65 ppm sichtbar (66.36 ppm in $\text{DMSO-}d_6$).^[200] Diese Spuren finden sich ebenfalls in der Elementaranalyse (Tab. 11) wieder. Das Verhältnis von Stickstoff- zu Schwefelgehalt beträgt 0.994, somit ist keine Schwefelsäure im Produkt enthalten. Aus diesem Stickstoff- bzw. Schwefelgehalt lässt sich die Phenothiazinkonzentration im Feststoff mit 4.28 mmol/g berechnen und somit beträgt die Reinheit der Verbindung **22** 96%.

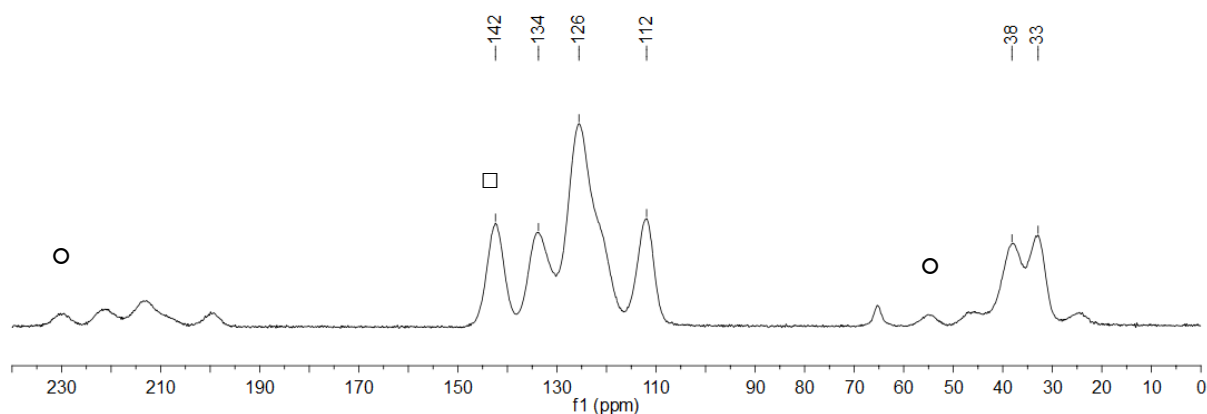


Abb. 91: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von Verbindung **22** bei 126 MHz, Markierung der Rotationsseitenbanden (o) zum Signal 142 ppm (□).

Tab. 11: Elementaranalyse zu Verbindung 22.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	73.52	4.96	5.99	13.79
(C ₁₄ H ₁₁ NS) _n	ber.:	74.63	4.92	6.22	14.23
· 0.12 C ₄ H ₈ O ₂	ber.:	73.73	5.11	5.94	13.59

Das Phenothiazinpolymer zeigt eine reversible Oxidation mit einem Halbstufenpotential von 450 mV gegen Ag / AgNO₃. Dieses Redoxverhalten ist vergleichbar mit denen der Phenothiazin-Salze **11** und **12**.

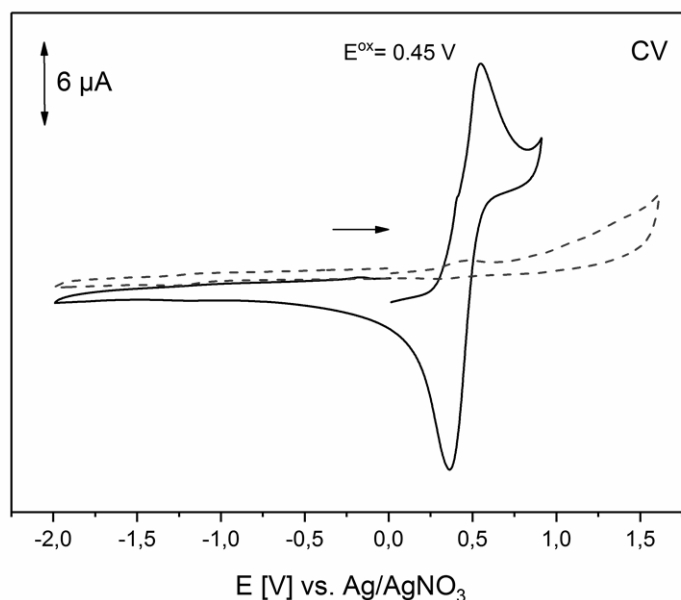
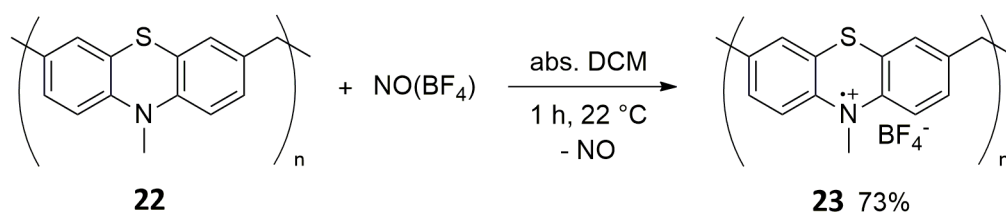


Abb. 92: Cyclovoltammogramm von Verbindung 22 an einer GC-Elektrode gegen Silber / Silbernitrat in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (---) und Square-Wave-Voltammetrie.



Schema 13: Synthese von Poly(3,7-N-methylphenothiazindiylmethylentetrafluoroborat).

Verbindung **22** wurde in abs. Dichlormethan, wie die anderen Radikalspezies in dieser Arbeit mit Nitrosyltetrafluoroborat, nicht wie in der Literatur^[218] beschrieben photochemisch, zu einer schwarz gefärbten Radikalspezies (**23**) mit einer Ausbeute von 73% oxidiert.

Der Feststoff der Verbindung **23** enthält noch Spuren von Wasser. Dies zeigen die Elementaranalyse (Tab. 12) und das IR-Spektrum (Abb. 94).

Tab. 12: Elementaranalyse zu Verbindung **23**.

		C / %	H / %	N / %	S / %
	exp.:	53.40	3.80	4.49	10.27
(C ₁₄ H ₁₁ NSBF ₄) _n	ber.:	53.88	3.55	4.49	10.27
· 0.2 H ₂ O	ber.:	53.26	3.64	4.44	10.15

Verbindung **23** zeigt als Feststoff bei 22 °C ein ESR-Spektrum (Abb. 93) mit einem g_{iso} -Wert von 2.007 ohne Feinstruktur. Dieser Befund ist für Phenothiazin-Derivate, die chemisch oxidiert und als Feststoff vermessen werden, zu erwarten.^[86,89,206,207,222] Im Vergleich dazu zeigt das Edukt **22** nahezu kein ESR-Signal, obwohl dieses unter schwefelsauren Bedingungen synthetisiert wurde und Schwefelsäure zur Oxidation von Phenothiazinen geeignet ist.^[202,223,224]

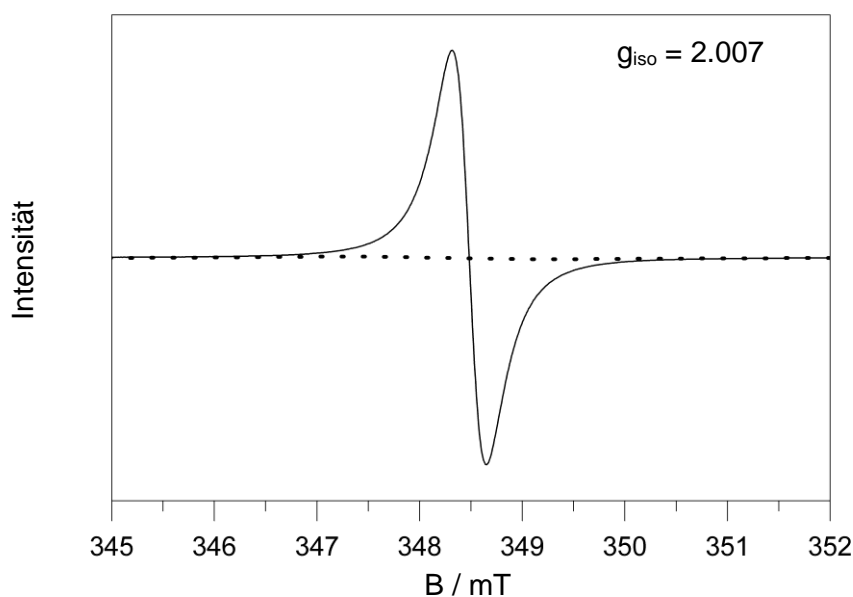


Abb. 93: ESR-Spektren von Verbindung **22** (---) und Verbindung **23** (–) als Feststoff bei 22 °C.

Das IR-Spektrum von **23** ist im Vergleich zu dem Spektrum des Edukts **22** von den intensiven Banden des Tetrafluoroborations zwischen 1097 und 1026 cm⁻¹ geprägt.^[225] Die Banden für die Valenzschwingungen der aromatischen Einheiten liegen, vergleichbar mit denen der anderen hier gezeigten oxidierten Spezies, bei 1590 und 1542 cm⁻¹.

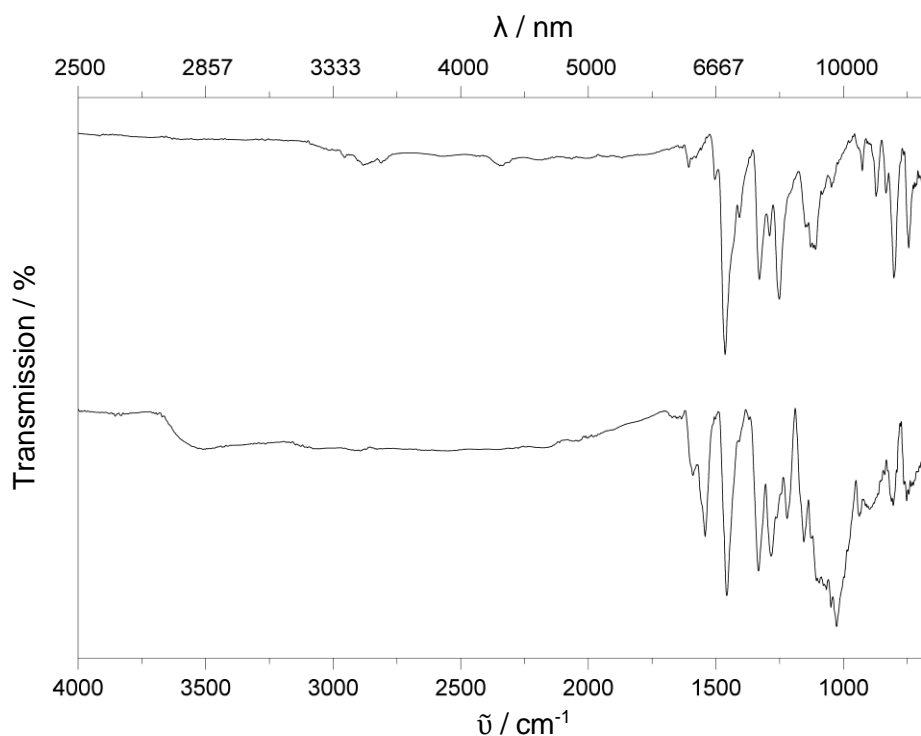
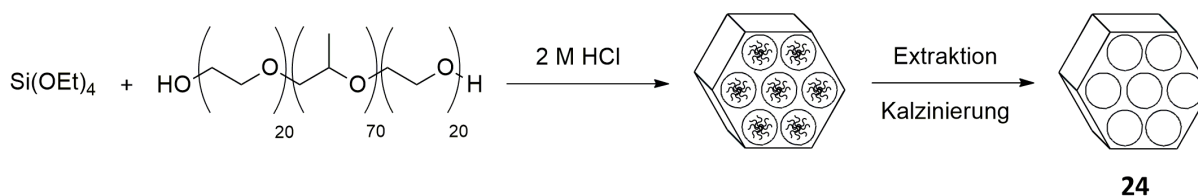


Abb. 94: ATR-IR-Spektren von 22 (oben) und 23 (unten) im Vergleich.

3.5. Synthese von SBA-15 (24)



Schema 14: Synthese von SBA-15.

Als mesoporöses Kieselgel wurde SBA-15 (**24**) in Anlehnung an die Literatur von *Chen et al.*^[226] synthetisiert. Das Poly(ethylenglykol)-*block*-poly(propylenglykol)-*block*-poly(ethylenglykol) (20:70:20), Pluronic® P-123, wurde in 2 M Salzsäure bei 35°C gelöst und Tetraethoxysilan hinzutropft. Innerhalb von 30 min bildete sich eine farblose Suspension. Diese wurde für 24 h bei 35°C gerührt. Anschließend wurde die Suspension unter statischen Bedingungen für weitere 24 h auf 90°C erhitzt. Die Suspension wurde filtriert und der farblose Feststoff wurde mit reichlich dest. Wasser und Ethanol gewaschen. Der Feststoff wurde dreimal mit siedender, saurer ethanolischer Lösung extrahiert, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und für 26 h bei 350°C kalziniert.

Die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren (Abb. 95) und IR-Spektren (Abb. 97) zeigen die Unterschiede zwischen extrahiertem (**SBA-15_{extr}**) und anschließend kalziniertem Kieselgel. Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15_{extr}** zeigt Spuren des Templats und auf der Oberfläche kondensierte Ethoxygruppen (58, 14 ppm).^[227] Die scharfen Signale in den breiten Ethoxysignalen lassen sich adsorbiertem Ethanol zuordnen. Im Gegensatz dazu zeigt das kalzinierte Material keine Signale. Diese Befunde spiegeln sich ebenfalls in der Elementaranalyse (Tab. 13) wider.

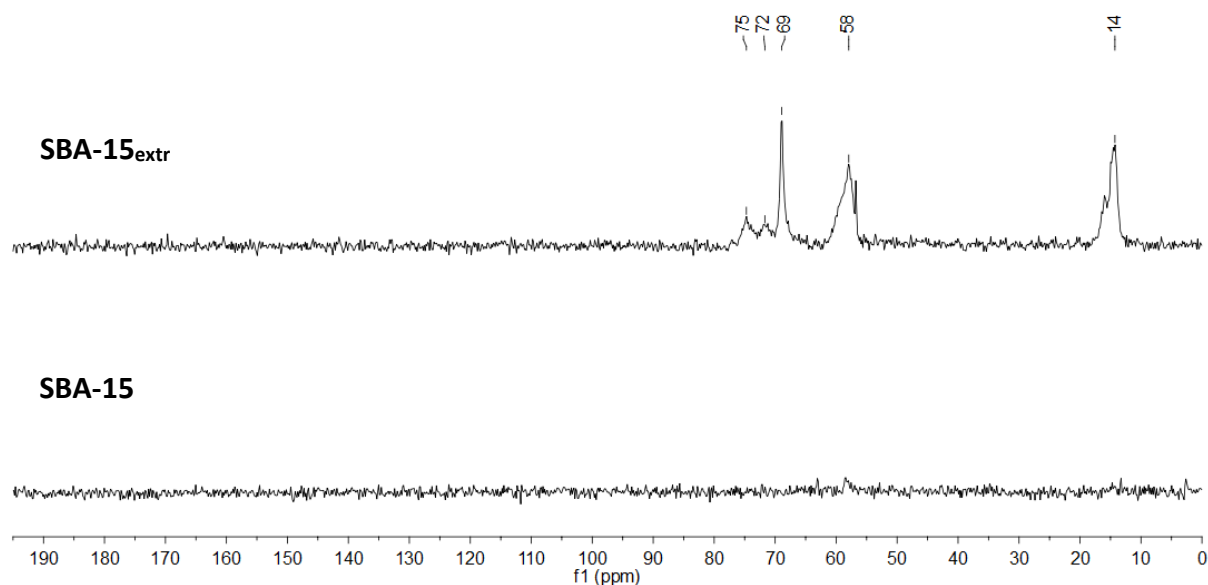


Abb. 95: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von extrahiertem SBA-15 (**SBA-15_{extr}**) und kalziniertem SBA-15 bei 125 MHz.

Tab. 13: Elementaranalyse zu Verbindung 24, $(\text{SiO}_2)_4(\text{SiO}_3\text{H}_2)_2(\text{SiO}_3\text{C}_4\text{H}_{10})$ (530.75 g/mol) (**SBA-15_{extr}**) und $(\text{SiO}_2)_4(\text{SiO}_3\text{H}_2)$ (318.44 g/mol) (**SBA-15**).

		C / %	H / %	N / %
SBA-15_{extr}	ber.:	9.05	2.66	0.00
	exp.:	8.97	2.54	0.00
SBA-15	ber.:	0.00	0.63	0.00
	exp.:	<0.3	0.65	0.00

Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (Abb. 96) sind vergleichbar, auch wenn das Signal-Rausch-Verhältnis bei **SBA-15** schlechter als bei **SBA-15_{extr}** ist. Beide Proben wurden mit Kreuzpolarisation vermessen und **SBA-15_{extr}** weist eine vierfach höhere Protonenkonzentration gegenüber **SBA-15** auf. Bei dieser Messmethode werden die Signale der Siliziumatome durch Protonen in der Nachbarschaft verstärkt.^[1] Alle in den Spektren gezeigten Signale werden quartären Siliziumatomen zugeordnet, d.h. alle Siliziumatome haben nur Si-O-Bindungen. Das

Signal bei -94 ppm lässt sich dem Q^2 -Zweig zuordnen, d.h. diese Siliziumatome haben zwei Siliziumatome als übernächste Nachbarn und zwei andere, übernächste Nachbarn, bei denen es sich entweder um Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome handelt. Das Signal bei -104 ppm lässt sich dem Q^3 -Zweig zuordnen. Es beschreibt Siliziumatome, die drei Siliziumatome und ein anderes Atom (Wasserstoff oder Kohlenstoffatom) als übernächste Nachbarn besitzen. Das Signal bei -114 ppm kann den Siliziumatomen des Q^4 -Zweigs zugeordnet werden. Diese haben vier Si-O-Si-Bindungen.^[1]

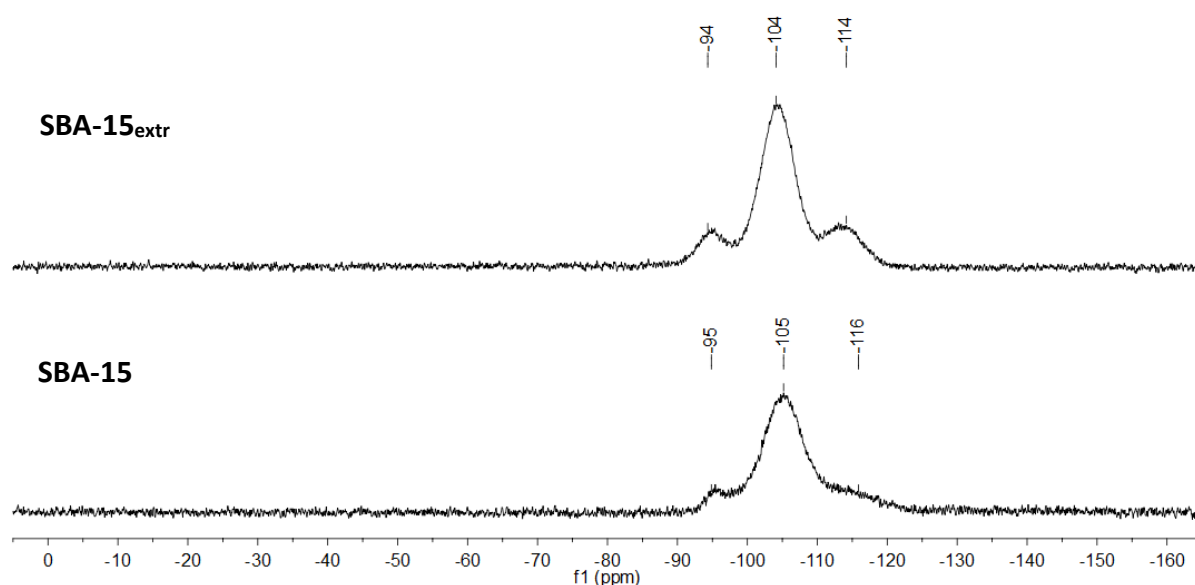


Abb. 96: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren von extrahiertem SBA-15 ($\text{SBA-15}_{\text{extr}}$) und kalzinierendem SBA-15 bei 99 MHz.

Das IR-Spektrum des extrahierten **SBA-15_{extr}** zeigt eine charakteristische Bande bei 3334 cm^{-1} für die sym. OH-Streckschwingung der OH-Si-Gruppen, die über Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken.^[228] Die Bande bei 1641 cm^{-1} kann der Deformationsschwingung des absorbierten Wasser zugeordnet werden.^[229] Die Templatreste liefern die schwachen Banden bei 1458 , 1379 und 1349 cm^{-1} .^[227] Beide Spektren weisen die für Kieselgele charakteristischen Banden bei 1053 cm^{-1} mit der Schulter bei 1200 cm^{-1} für die asym. Si-O-Si-Streckschwingungen,^[230] 955 cm^{-1} für die Si-OH-Streckschwingung^[229] und 795 cm^{-1} für die sym. Si-O-Si-Schwingungen^[230] auf.

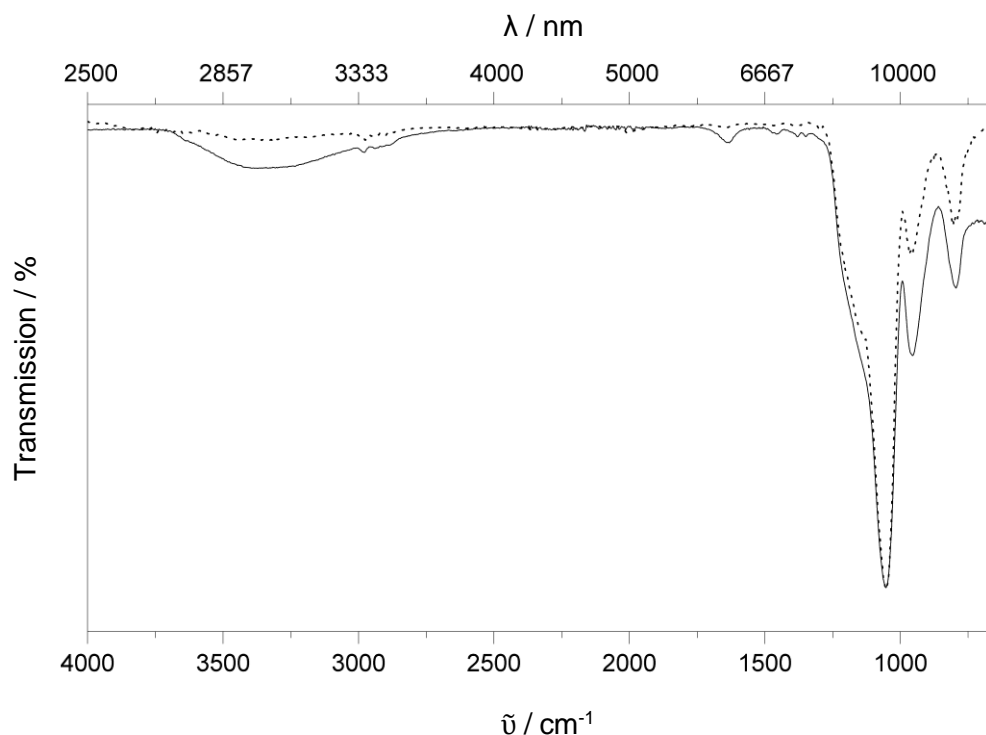


Abb. 97: ATR-IR-Spektren von **SBA-15_{extr}** (–) und **SBA-15** (---).

Die Pulverröntgendiffraktogramme des **SBA-15** (Abb. 98) zeigen, dass die Materialien nach der Extraktion und nach dem Kalzinieren die für die zweidimensionale hexagonale Struktur charakteristischen Reflexe aufweisen.^[226] Die drei Reflexe liegen bei **SBA-15_{extr}** bei 2-Theta-Werten von 0.69°, 1.35° und 1.58°. Bei **SBA-15** liegen die Reflexe bei 0.71°, 1.35° und 1.58°. Die Strukturen der beiden Materialien sind somit identisch und die minimale Abweichung beim ersten Reflex kommt durch den Messaufbau und die -parameter zustande. Die Reflexe lassen sich aufsteigend den Gitterebenen (100), (110) und (200) der hexagonalen Ebenengruppe $p6m$ zuordnen.^[226] Für die Bestimmung der Gitterkonstante wird nicht wie sonst üblich der Reflex zur Gitterebene (100) verwendet,^[15] sondern der zur Gitterebene (200), da der Abstand der Gitterebene (200) zum Ursprung der Hälfte dieses Abstandes der Gitterebene (100) entspricht.^[231] Aus dem Abstand der Gitterebene (200) mit 5.59 nm ergibt sich die Gitterkonstante a_0 mit 12.9 nm. Diese Parameter finden sich ebenfalls in der Literatur.^[16,91]

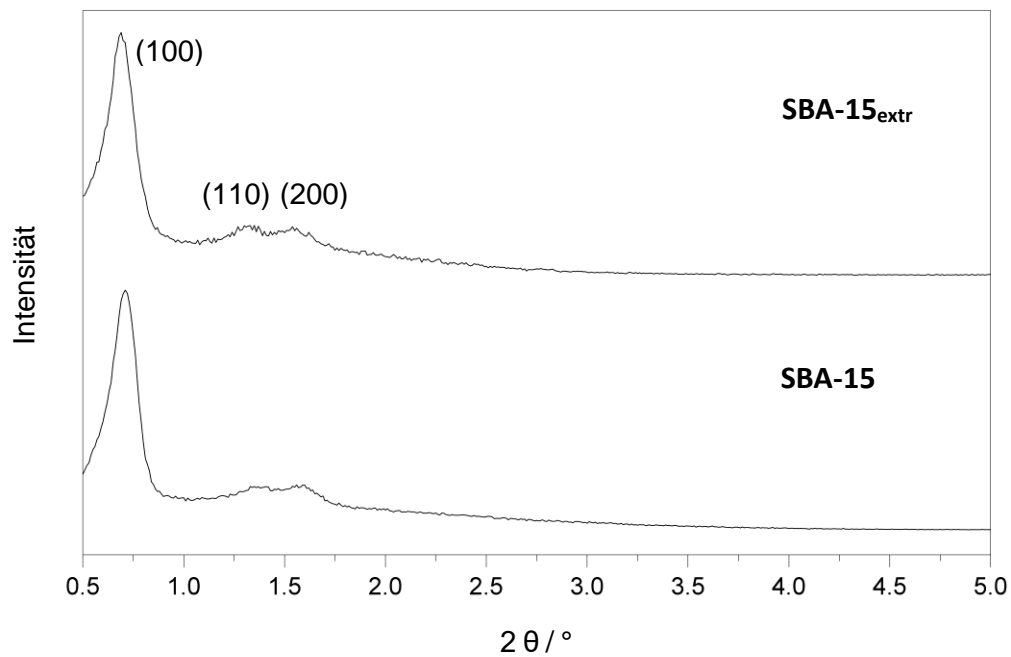


Abb. 98: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15_{extr} (oben) und SBA-15 (unten).

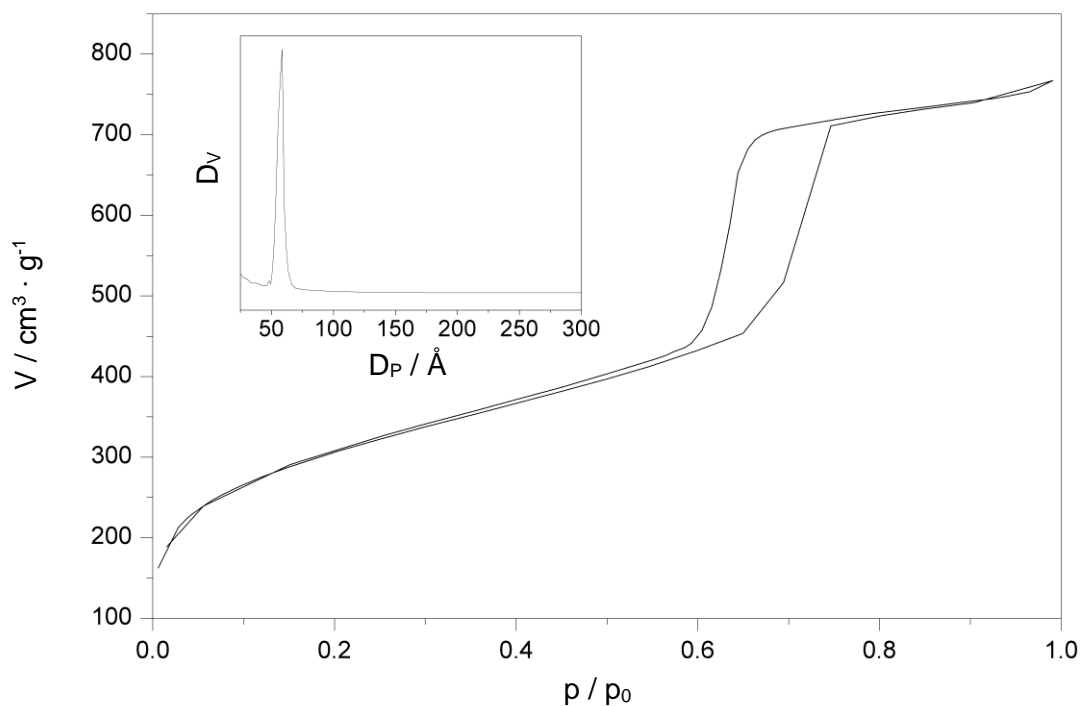


Abb. 99: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme von SBA-15 und dessen Porenradienverteilung nach BJH.

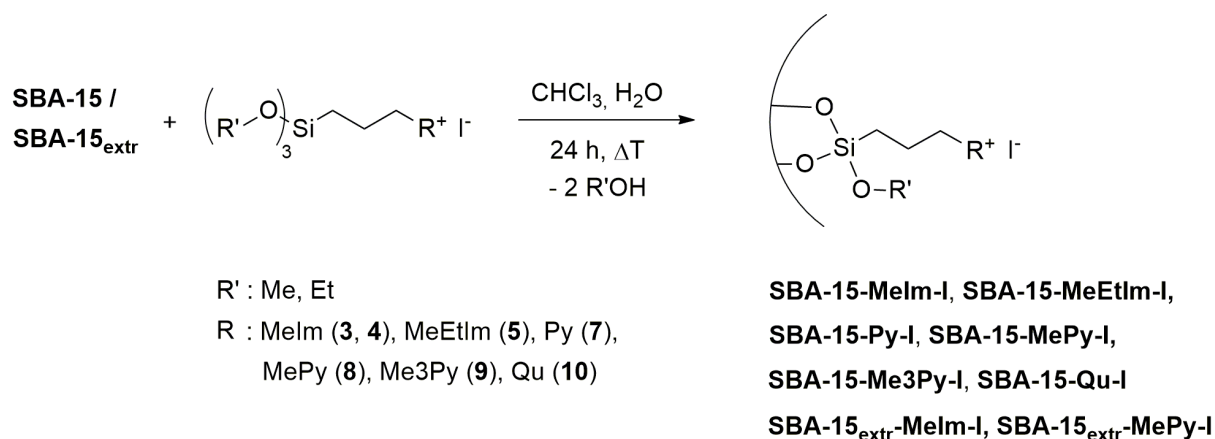
Die Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme zeigt die für mesoporöse Materialien charakteristische Typ IV-Isotherme mit einer H₁-Hysterese zwischen 0,58 und 0,76 p/p_0 .^[232] **SBA-15** besitzt eine BET-Oberfläche von 1092 m²/g und ein Porenvolumen von 1,145 cm³/g. Die Porenradienverteilung nach BJH zeigt einen mittleren Porendurchmesser von 5,86 nm. Aus der Porenradienverteilung (Abb. 99) und dem Röntgendiffraktogramm (Abb. 98) ergibt

sich aus der Differenz der Gitterkonstante und dem mittleren Porendurchmesser^[15] eine Wandstärke von 7.0 nm.

3.6 Synthese der heterogenen, funktionalisierten Materialien

Die in Kap.3.1 vorgestellten Alkoxysilane wurden auf das synthetisierte **SBA-15** kondensiert. Die erhaltenen funktionalisierten Materialien werden in diesem Kapitel vorgestellt.

3.6.1 Synthese der iodidhaltigen funktionalisierten Materialien



Schema 15: Synthese der iodidhaltigen heterogenen funktionalisierten Materialien.

Es wurde ein Massenverhältnis von **SBA-15** zum Alkoxysilan von 2:1 gewählt. **SBA-15** wurde bei 80 °C für 2 h evakuiert, um die Oberfläche des **SBA-15** zu entgasen. Anschließend wurde das Material in Chloroform suspendiert. Es darf kein trockenes Lösungsmittel verwendet werden, da Spuren von Wasser die Kondensation der Linkermoleküle auf die Oberfläche erleichtern.^[7] Das Alkoxysilan wurde in abs. Chloroform gelöst, um eine Selbstkondensation zu verhindern. Diese Lösung wurde zur obigen Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde kurzzeitig vermindertem Druck ausgesetzt und wieder mit Stickstoff begast, um die Poren des **SBA-15** mit Reaktionslösung zu füllen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 h unter Rückfluss erhitzt, um möglichst eine hohe Beladung mit Linkermolekülen auf der Oberfläche zu erhalten. Zur Aufarbeitung wurde der erhaltene Feststoff mit reichlich Chloroform und Diethylether gewaschen. Es wurden feinpulvrige farblose Feststoffe erhalten. Diese verfärbten sich unabhängig der Lagerbedingungen, unter Luftatmosphäre oder unter Stickstoffatmosphäre, mit und ohne Lichteinwirkung nach einiger Zeit zu einem blassgelb gefärbten Feststoff.

Die ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der funktionalisierten Materialien zeigen, besonders im direkten Vergleich mit dem dazu gehörigen Alkoxysilan (Abb. 100 bis Abb. 102), die erfolgreiche Synthese der Materialien, da alle Signale abgesehen von den Methoxyresten von **3** (Abb. 101) in den Festkörperspektren enthalten sind. Wie schon zuvor beschrieben, sind die Signale in den Festkörperspektren verbreitert, da die Moleküle nicht mehr frei beweglich sind und so jeweils leicht unterschiedliche Umgebungen aufweisen.^[221] Die ^{13}C -Signale der Pyridinium- (Abb. 103) und Imidazoliumeinheit (Abb. 100), aber auch die der Methylgruppen mit dem des mittleren Kohlenstoffatoms der Propylkette (Abb. 102) fallen jeweils zu einem Signal zusammen, da die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen gering ist. Im Vergleich der Spektren in Lösung zu denen im Festkörper sind nur geringe Verschiebungen der Signale von bis zu 3 ppm zu beobachten. Dies entspricht in etwa der Verschiebung von ^{13}C -NMR-Signalen in Lösung bei Variation des deuterierten Lösungsmittels (z. B. Diethylether: $\delta = 15.20$ ppm, 64.91 ppm in CDCl_3 und $\delta = 15.12$ ppm, 62.05 ppm in $\text{DMSO}-d_6$, Acetonitril: $\delta = 116.02$ ppm, 0.20 ppm in $\text{Benzol}-d_6$ und $\delta = 118.02$ ppm, 0.85 ppm in CD_3OD).^[200]

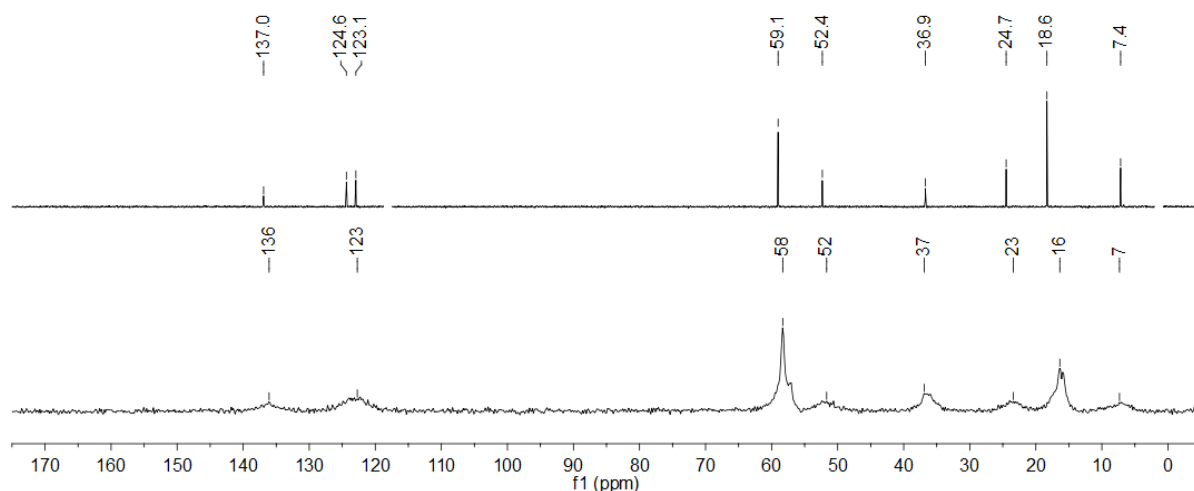


Abb. 100: Vergleich ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** in CD_3CN bei 101 MHz (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-Melm-I bei 125 MHz (unten).

Die Methoxyreste sind in den Festkörperspektren, besonders in Abb. 101 und Abb. 103, nicht mehr zu detektieren, da die Alkoxygruppen während der Kondensation des Alkoxysilans auf der Oberfläche in Form des Alkohols abgespalten wurden.^[7] Die Signale der Ethoxygruppen (Abb. 100) sind hingegen deutlich zu erkennen, das spricht für eine schlechtere Kondensation des Alkoxysilans auf der Oberfläche. Dies spiegelt sich ebenfalls in dem ^{29}Si -CP-MAS-Spektrum (Abb. 104, Mitte) und in der Beladung des Materials (Tab. 14) wider. In dem Vergleich der Spektren (Abb. 101, Abb. 102 und Abb. 103) ist zu sehen, dass die Methoxygruppen auf dem

Material **SBA-15_{extr}-Melm-I** und **SBA-15-Py-I** noch teilweise vorhanden sind im Gegensatz zu anderen Pyridinderivat-funktionalisierten Materialien. Dies spricht für eine höhere Stabilität der Alkoxysilane **3** und **7**.

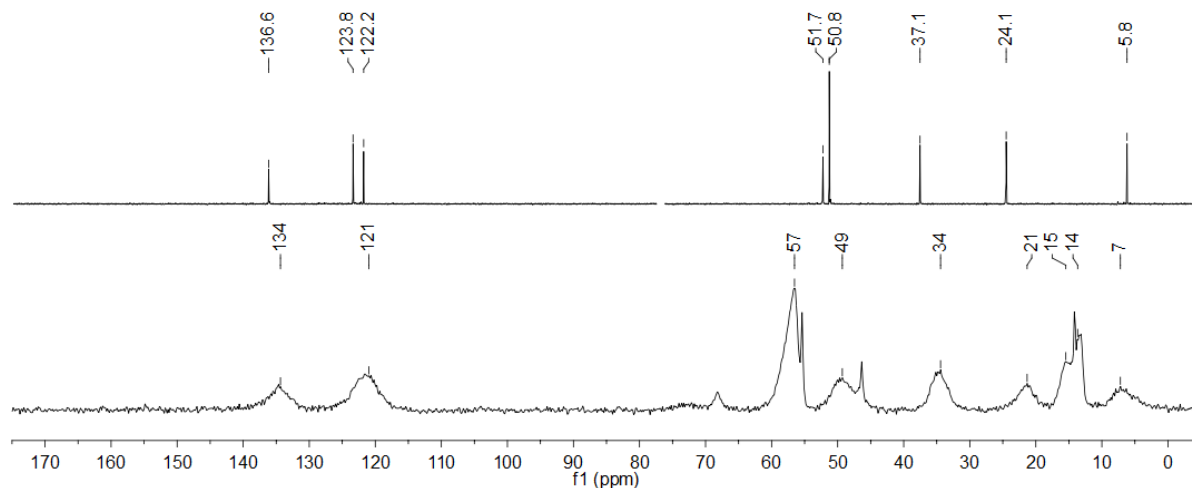


Abb. 101: Vergleich des ¹³C-NMR-Spektrums von **3** in CDCl₃ bei 101 MHz (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und des ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrums von SBA-15_{extr}-Melm-I bei 125 MHz (unten).

Im ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15_{extr}-Melm-I** (Abb. 101) sind noch Spuren des Templats (ca. 65 ppm) und deutlich die auf dem **SBA-15_{extr}** kondensierten Ethoxygruppen (57 ppm, 15 ppm) sichtbar. Ebenfalls befinden sich in den Poren noch adsorbiertes Ethanol (55 ppm, 14 ppm) und Methanol (46 ppm), diese zeigen scharfe Signale im Spektrum. Die adsorbierten Lösungsmittel spielen in den weiteren Reaktionen keine Rolle und verfälschen die Berechnung der Beladung ebenfalls nicht, da die Beladung mittels des Stickstoffgehalts aus der Elementaranalyse bestimmt wird. Die Lösungsmittelreste könnten durch weiteres Trocknen in der Wärme unter vermindertem Druck weiter minimiert werden.

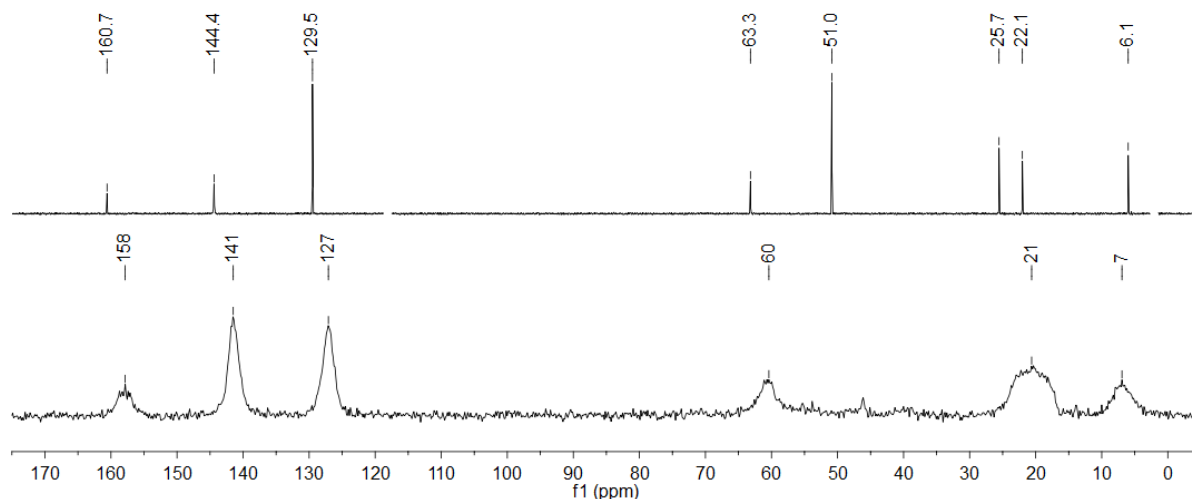


Abb. 102: Vergleich des ¹³C-NMR-Spektrums von **8** in CD₃CN bei 101 MHz (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und des ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrums von SBA-15-MePy-I bei 125 MHz (unten).

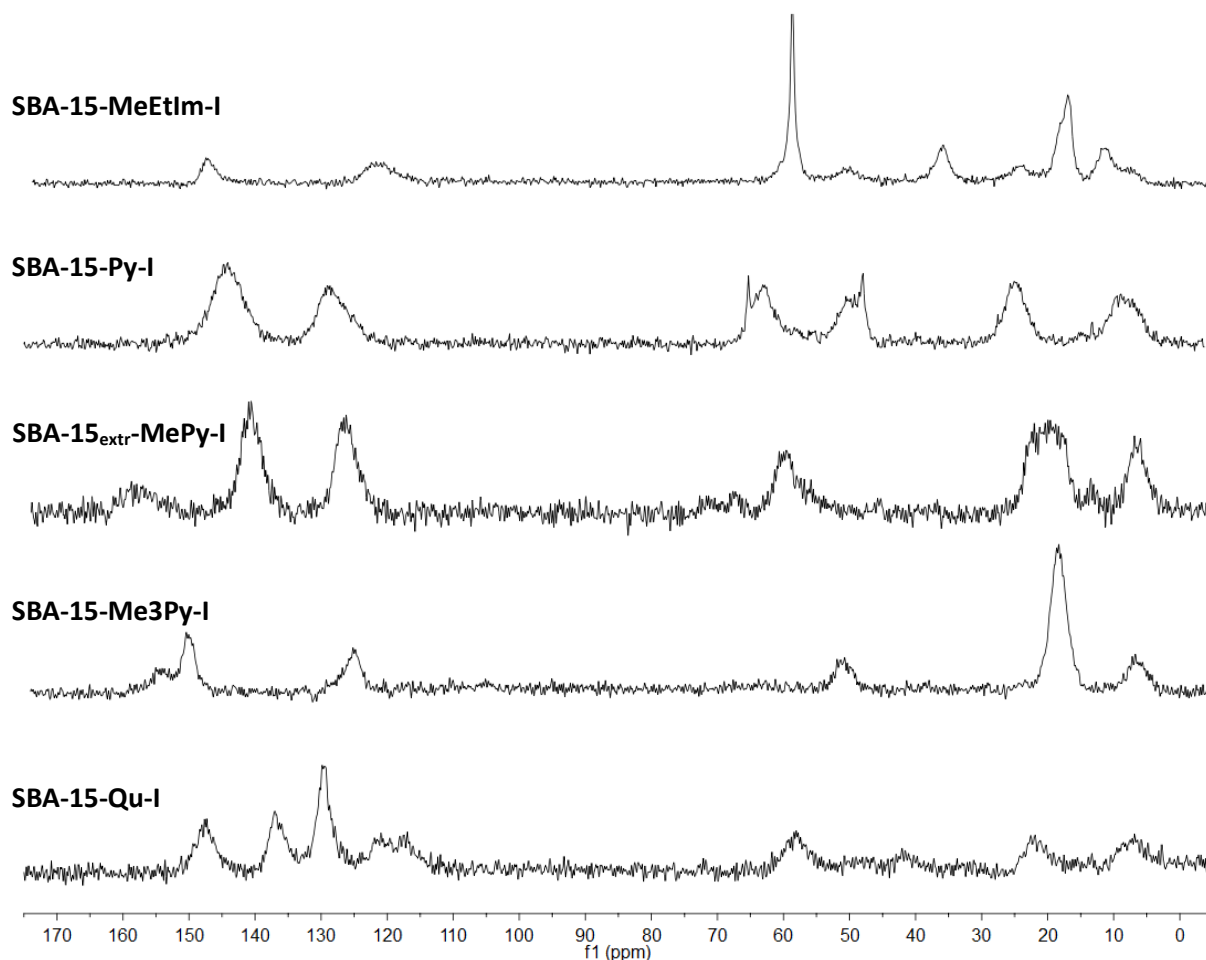


Abb. 103: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-MeEtIm-I, SBA-15-Py-I, SBA-15_{extr}-MePy-I, SBA-15-Me3Py-I und SBA-15-Qu-I bei 125 MHz.

Die ^{29}Si -CP-NMR-Spektren der funktionalisierten Materialien (Abb. 104) zeigen die Signale des **SBA-15** für die quartären Siliziumatome, aber das Verhältnis von Q^3 -: Q^4 -Zweig verschiebt sich durch die Funktionalisierung zu Gunsten des Q^4 -Zweigs. Hinzu kommen Signale bei tieferem Feld für die tertiären Siliziumatome. Diese besitzen eine Si-C-Bindung und drei Si-O-Bindungen und entsprechen somit den Siliziumatomen des jeweiligen eingesetzten Alkoxysilans. Das Signal bei -58 ppm im Spektrum von **SBA-15-MeIm-I** (Abb. 104, Mitte) und das Signal bei -61 ppm im Spektrum von **SBA-15-MePy-I** (Abb. 104, unten) können somit den Siliziumatomen des T^2 -Zweigs zugeordnet werden. Diese Siliziumatome tragen die organischen Reste und sind bidentat an die Oberfläche kondensiert. Das weitere Signal bei -70 ppm kann Siliziumatomen mit den organischen Resten, die tridentat auf die Oberfläche kondensiert sind und somit eine Si-C-Bindung und drei Si-O-Si-Bindungen besitzen, zugeordnet werden. So gehören diese Siliziumatome zu dem T^3 -Zweig.^[233]

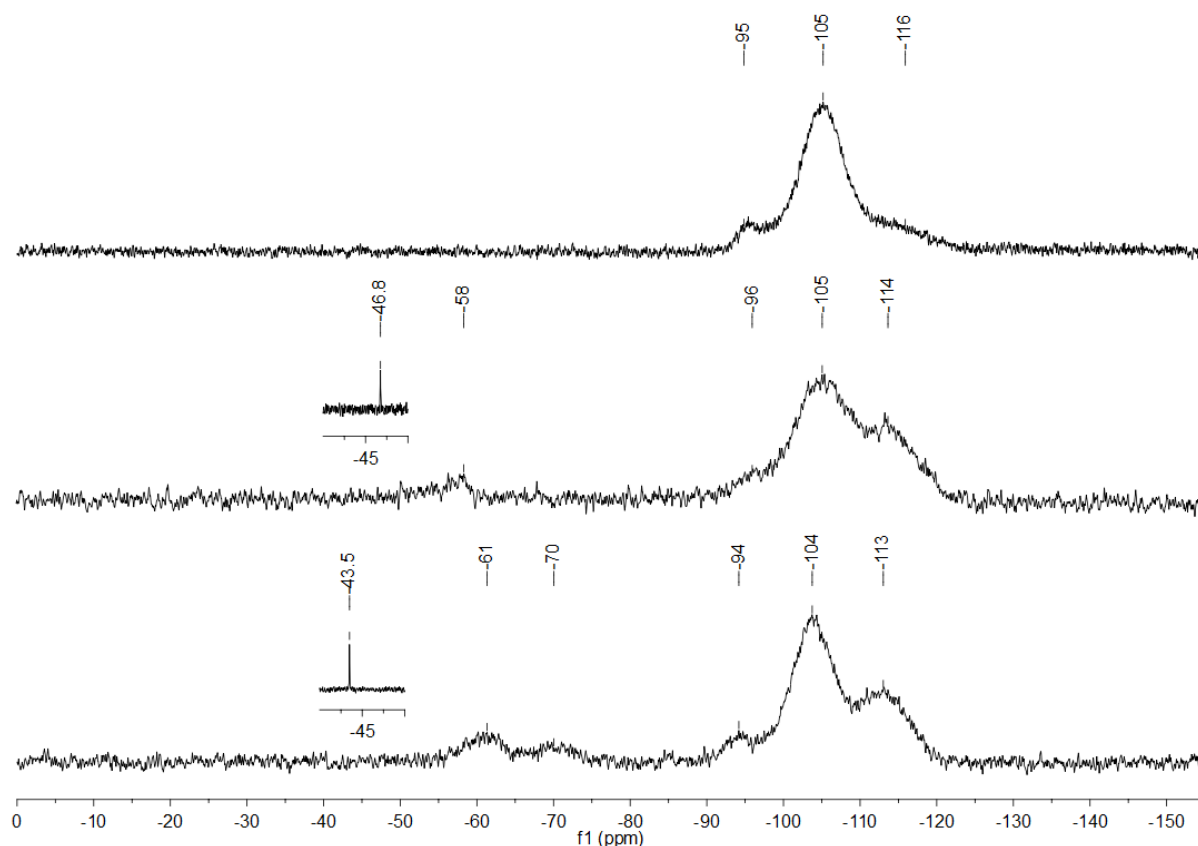


Abb. 104: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15, SBA-15-Melm-I und SBA-15-MePy-I bei 99 MHz, ^{29}Si -NMR-Spektren von 4 (oberer Bildausschnitt) und 8 (unterer Bildausschnitt) in CD_3CN bei 80 MHz.

Das Siliziumatom der freien Alkoxysilane in deuteriertem Acetonitril liefert ein Signal, das aufgrund der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffatoms gegenüber dem Siliziumatom weiter zu tieferem Feld verschoben ist. Das Signal für die Ethoxysilane liegt bei rund -47 ppm (Abb. 104, Ausschnitt, Mitte; und im Anhang: Abb. 167, Abb. 170, Abb. 171, Abb. 174, Abb. 175), das für die Methoxysilane bei etwa -43 ppm (Abb. 104, Ausschnitt, unten; und im Anhang: Abb. 180, Abb. 184, Abb. 186). Der größere +M-Effekt der Ethoxygruppe gegenüber der Methoxygruppe erklärt die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -NMR-Signale.

Die Pulverröntgendiffraktogramme der hier vorgestellten Materialien (Abb. 105) zeigen, auch wenn im Vergleich die einzelnen Reflexe unterschiedlich intensiv sind, dass nach der Funktionalisierung die 2D-hexagonale Struktur des SBA-15 erhalten geblieben ist. Die aus den Diffraktogrammen und den Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen ermittelten Parameter sind in Tab. 14 zusammengefasst.

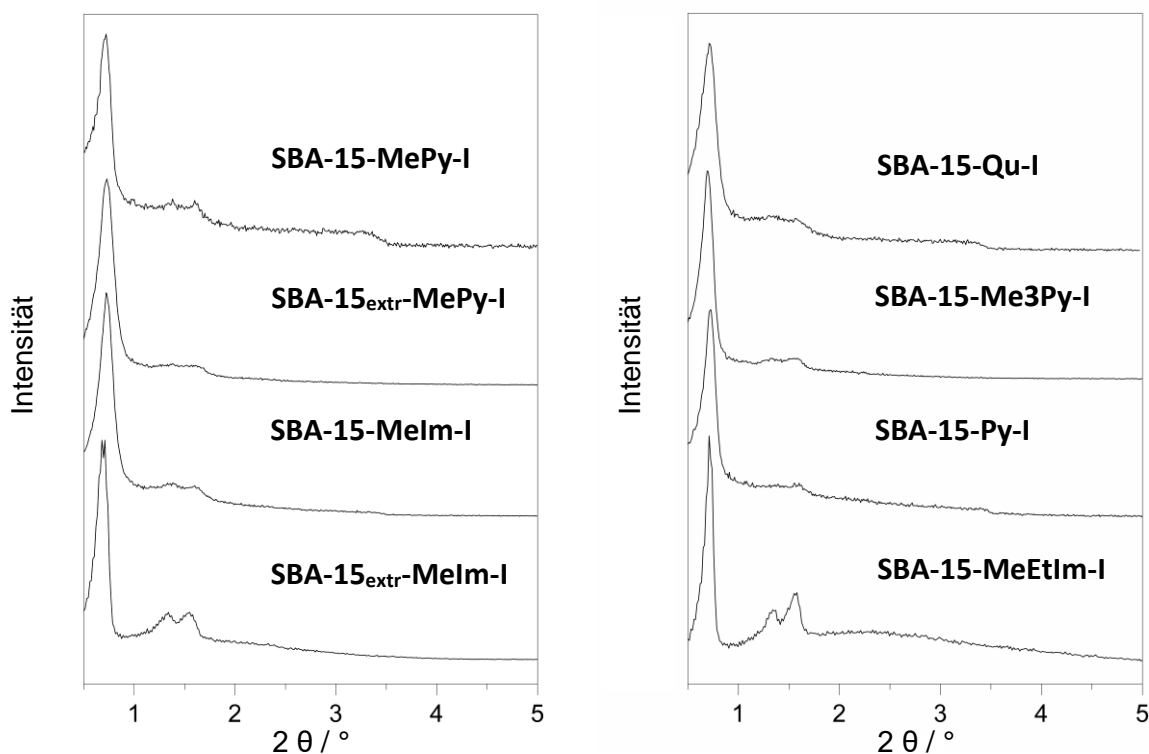


Abb. 105: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15-MePy-I, SBA-15_{extr}-MePy-I, SBA-15-Melm-I und SBA-15_{extr}-Melm-I (links), SBA-15-Qu-I, SBA-15-Me3Py-I, SBA-15-Py-I und SBA-15-MeEtIm-I (rechts).

Die Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen in Abb. 106 zeigen alle den für mesoporöse Materialien charakteristischen Typ IV-Verlauf mit einer H_1 -Hysterese zwischen 0.54 und 0.75 p/p_0 .^[232] Wie zu erwarten, nehmen durch die Funktionalisierung des **SBA-15** die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser ab.

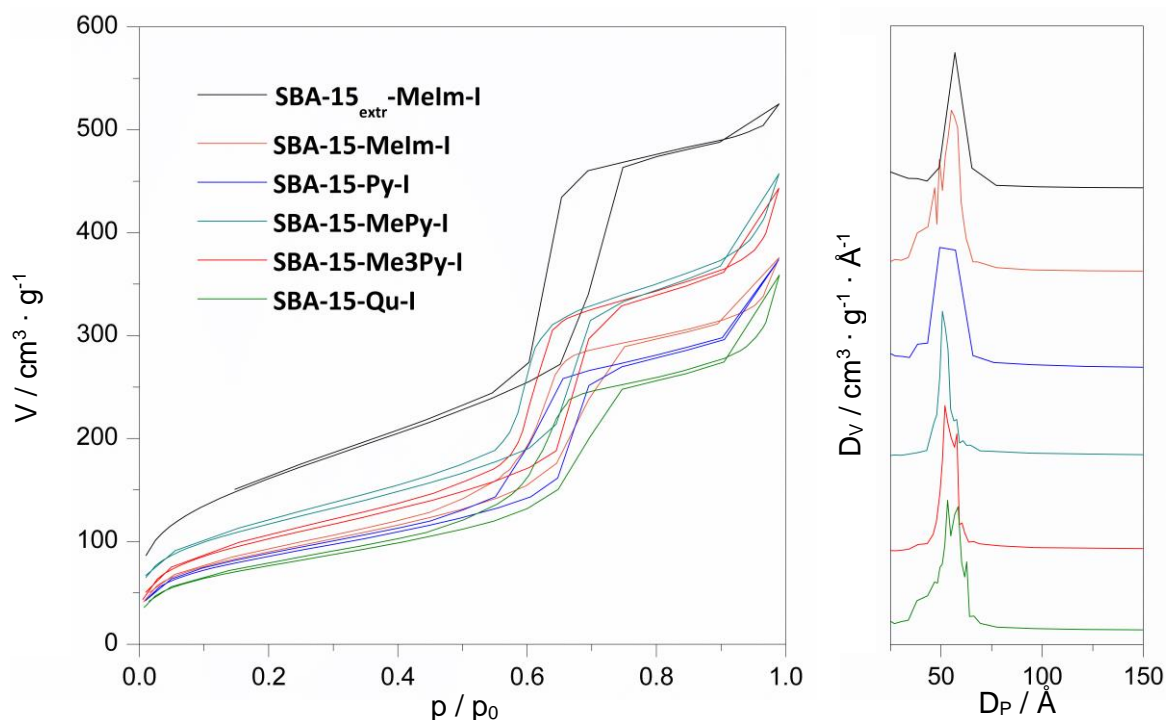


Abb. 106: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme (links) mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen (rechts) nach BJH für ausgewählte iodhaltige funktionalisierte Materialien.

Es zeigt sich, dass **SBA-15_{extr}-Melm-I** eine deutlich größere BET-Oberfläche ($578.5 \text{ m}^2/\text{g}$) und ein größeres Porenvolumen ($0.759 \text{ cm}^3/\text{g}$) im Vergleich zu **SBA-15-Melm-I** mit einer Oberfläche von $322.4 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Porenvolumen von $0.482 \text{ cm}^3/\text{g}$ besitzt. Von den Pyridinderivat-funktionalisierten Materialien weist **SBA-15-MePy-I** die größte BET-Oberfläche von $418.9 \text{ m}^2/\text{g}$ und das größte Porenvolumen von $0.569 \text{ cm}^3/\text{g}$ und **SBA-15-Qu-I** die kleinste BET-Oberfläche von $273.7 \text{ m}^2/\text{g}$ und **SBA-15-Py-I** das kleinste Porenvolumen von $0.475 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Die mittleren Porendurchmesser sind miteinander vergleichbar, auch wenn hierbei **SBA-15_{extr}-Melm-I** mit 5.67 nm den größten und **SBA-15-MePy-I** mit 5.07 nm den kleinsten Wert aufweist.

Tab. 14: Zusammenfassung der Materialparameter der iodidhaltigen funktionalisierten Materialien.

SBA-15	R _{Material}	d ₂₀₀ / nm	a ₀ / nm	S _{BET} / m ² · g ⁻¹	V _P / cm ³ · g ⁻¹	D _P / nm	w _t / nm	N / %	Beladung / mmol · g ⁻¹
kalz.	Melm	5.52	12.7	322	0.482	5.51	7.2	1.31	0.468
extr.	Melm	5.69	13.1	579	0.759	5.67	7.4	1.51	0.539
kalz.	MeEtIm	5.69	13.1	–	–	–	–	1.82	0.650
kalz.	Py	5.52	12.7	306	0.458	5.27	7.4	1.22	0.871
kalz.	MePy	5.52	12.7	419	0.569	5.07	7.6	1.07	0.764
extr.	MePy	5.48	12.7	–	–	–	–	0.97	0.693
kalz.	Me3Py	5.59	12.9	313	0.475	5.19	7.7	1.17	0.835
kalz.	Qu	5.62	13.0	274	0.502	5.48	7.5	0.64	0.457

In Abb. 107 wird exemplarisch der temperaturabhängige Massenverlust aus den Thermogravimetrischen Analysen von **SBA-15-Melm-I** und **SBA-15-Py-I** vorgestellt. Zu Beginn der Temperaturerhöhung bis zu 101°C (**SBA-15-Melm-I**) bzw. 117°C (**SBA-15-Py-I**) wird ein Massenverlust von $3.2 \text{ wt}\%$ (**SBA-15-Melm-I**) bzw. $2.7 \text{ wt}\%$ (**SBA-15-Py-I**) beobachtet. Dies kann auf die endotherme Verdampfung von adsorbierten Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Ab einer Temperatur von 267°C (**SBA-15-Melm-I**) bzw. 259°C (**SBA-15-Py-I**) zeigen die Materialien einen komplexen endothermen Massenverlust von insgesamt $12.6 \text{ wt}\%$ bis 628°C (**SBA-15-Melm-I**) bzw. $21.3 \text{ wt}\%$ bis 655°C (**SBA-15-Py-I**). Dieser Massenverlust kann unter Berücksichtigung des experimentell bestimmten Stickstoffgehalts aus der Elementar-

analyse (Tab. 15) durch die Abspaltung des Propylimidazoliumiodids bzw. Propylpyridiniumiodids durch Spaltung der Si-C-Bindung erklärt werden.

Tab. 15: Experimentell bestimmter Stickstoffgehalt und daraus berechnete Beladung an PropR-I.

Material	R	N / %	Beladung / mmol · g ⁻¹	Σ _{CHNI} PropR-I / %
SBA-15-Melm-I	Melm	1.31	0.468	11.8
SBA-15-Py-I	Py	1.22	0.871	21.6

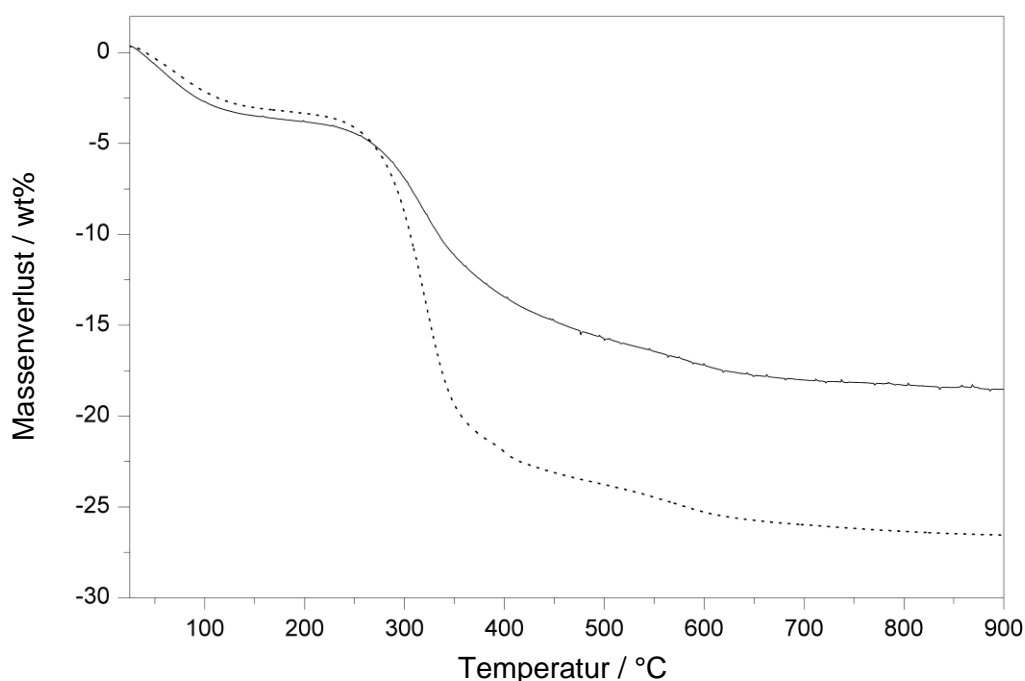


Abb. 107: Thermogravimetrische Analyse von SBA-15-Melm-I (–) und SBA-15-Py-I (---).

Die ATR-IR-Spektren in Abb. 108 und Abb. 109 zeigen exemplarisch für die hier im Kapitel vorgestellten Materialien, dass die ATR-IR-Spektroskopie nicht zuverlässig für den Nachweis einer erfolgreichen Funktionalisierung des SBA-15 herangezogen werden kann, da die intensiven Banden der Alkoxysilane nicht durch Schwingungen der Imidazolium- bzw. Pyridiniumreste zustande kommen, sondern durch die der Silyleinheit. Allerdings ist es nicht möglich zwischen diesen und denen der Siloxaneinheiten des **SBA-15** zu unterscheiden. Im direkten Spektrenvergleich (Abb. 109) konnten im Spektrum des funktionalisierten Materials **SBA-15-Py-I** bei 1634 cm⁻¹ und 1489 cm⁻¹ die Banden der C-C-Deformationsschwingungen und bei 682 cm⁻¹ die der C-H-Deformationsschwingungen aus der Ebene der Pyridinium-Einheit identifiziert werden.^[234]

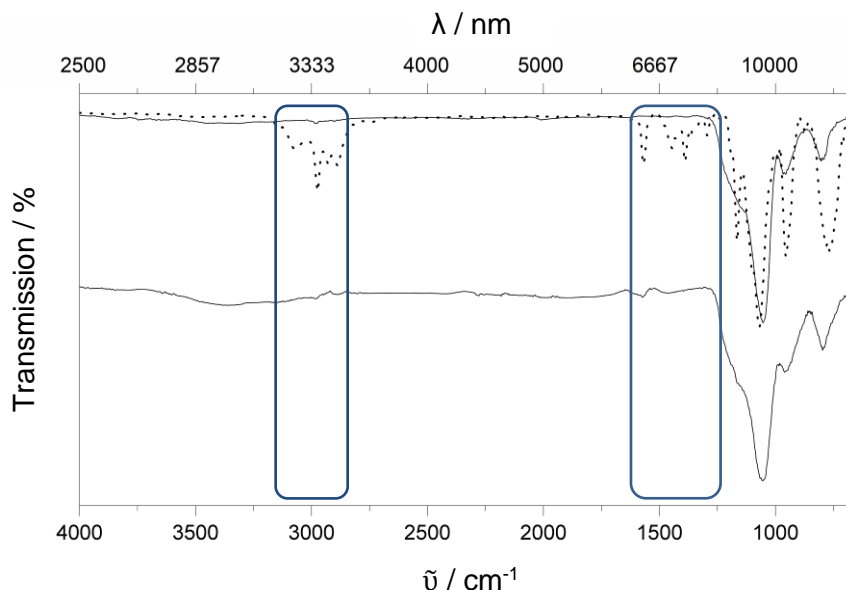


Abb. 108: Vergleich der ATR-IR-Spektren von 4 (···, oben), SBA-15 (–, oben) und SBA-15-Melm-I (unten).

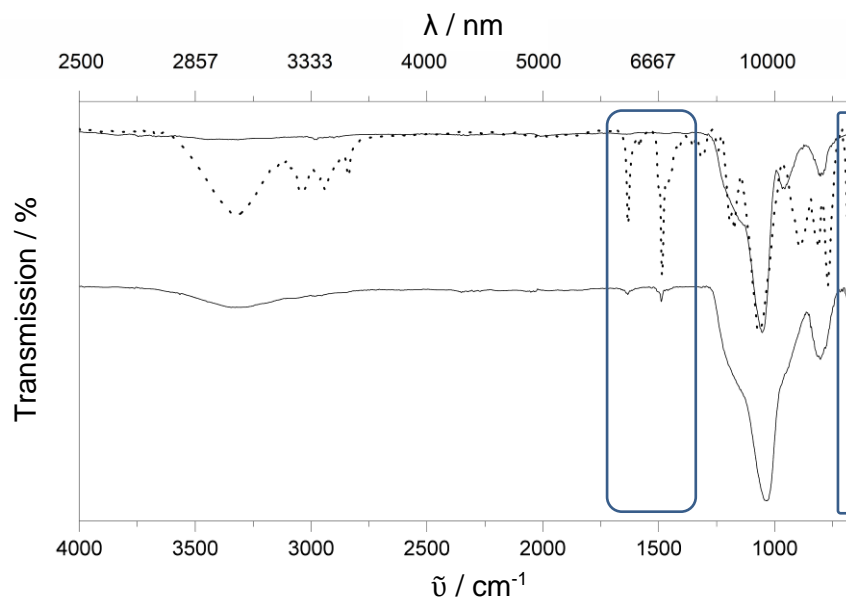
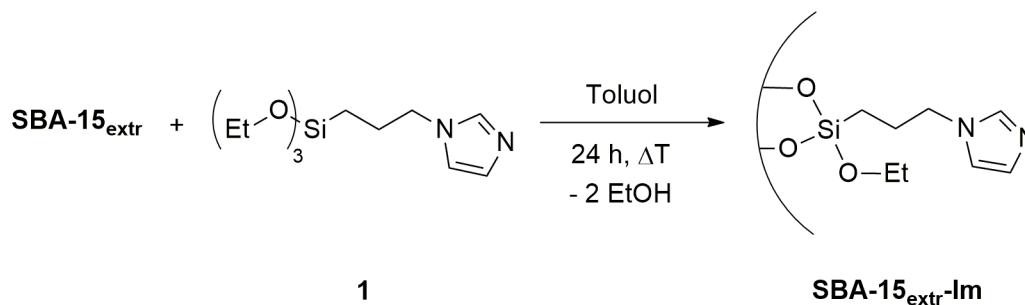


Abb. 109: Vergleich der ATR-IR-Spektren von 7 (···, oben), SBA-15 (–, oben) und SBA-15-Py-I (unten).

Es konnten insgesamt sechs iodhaltige funktionalisierte Materialien auf kalziniertem **SBA-15**, sowie ein Imidazoliumiodid- und ein Pyridiniumiodid-haltiges Material ausgehend von **SBA-15_{extr}** dargestellt werden. Die Pyridinderivate weisen, abgesehen von **SBA-15-Qu-I**, die höchste Beladung an organischen Gruppen von 0.693 mmol/g bis 0.871 mmol/g auf. Die geringste Beladung zeigt **SBA-15-Qu-I** mit 0.457 mmol/g, dies ist sicherlich auf den sterischen Anspruch des Benzo[b]pyridiniumrests zurückzuführen. Die mittleren Porendurchmesser der hier im Kapitel vorgestellten Materialien sind miteinander vergleichbar und in Kombination mit den Daten aus den Pulverröntgendiffraktogrammen ergeben sich Wandstärken von 7.2 bis 7.7 nm. Diese sind erwartungsgemäß größer als die des unfunktionalisierten **SBA-15** mit 7.0 nm.

3.6.2 Synthese weiterer mittels Grafting funktionalisierter Materialien

Es wurden noch weitere Alkoxysilane (**1**, **6**) auf das **SBA-15_{extr}** kondensiert. Diese eingeführten basischen Gruppen sollten anschließend mit Methantrisulfonsäure (Kap. 3.7.1.1) protoniert werden.



Schema 16: Synthese von **SBA-15_{extr}-Im**.

1 wurde in abs. Toluol gelöst und zu einer Suspension aus **SBS-15_{extr}** in Toluol geben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Toluol und Diethylether gewaschen. Es wurde ein farbloser pulverförmiger Feststoff erhalten. Die Festkörper-NMR-Spektren (Abb. 111) entsprechen den in der Literatur beschriebenen.^[46] Das ¹³C-CP-NMR-Spektrum zeigt, dass Ethoxygruppen des Alkoxysilans (56, 14 ppm) bzw. solche auf der Materialoberfläche nach der Funktionalisierung erhalten geblieben sind, außerdem sind noch Templatrete enthalten (bei 68 ppm).

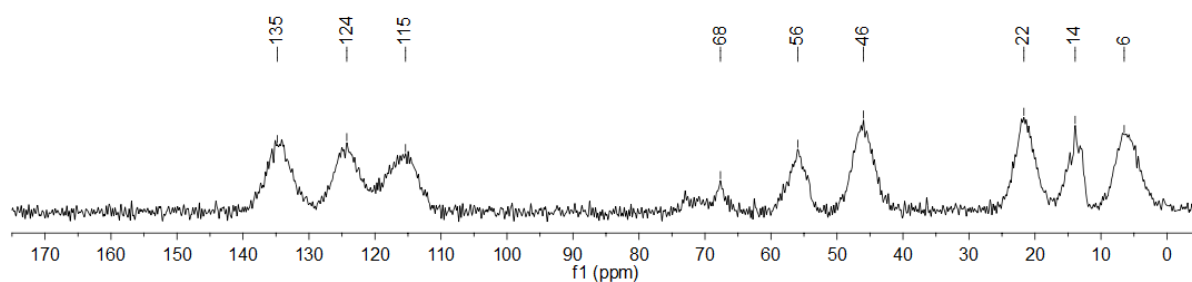


Abb. 110: ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15_{extr}-Im** bei 125 MHz.

Das ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt die Signale des Q³- und Q⁴-Zweigs bei –104 und –112 ppm, wobei das Signalverhältnis auf Seiten des Q⁴-Zweiges liegt. Das Signal des Q²-Zweigs ist nicht detektierbar, dies spricht für eine gute Verknüpfung der Siliziumatome im Material und auf der Materialoberfläche, da diese mindestens drei Si-O-Si-Bindungen besitzen. Das Alkoxysilan ist über mindestens zwei Sauerstoffatome auf der Oberfläche kondensiert, dies spiegelt sich in den gut erkennbaren Signalen des T²- und T³-Zweigs bei –63 ppm und –70 ppm wider.

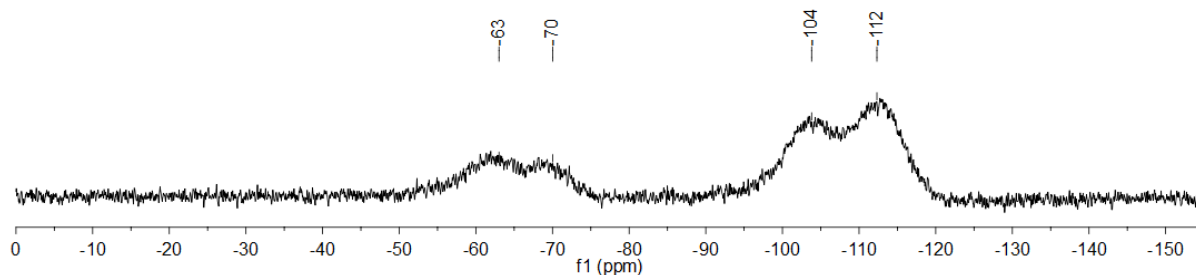


Abb. 111: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von $\text{SBA-15}_{\text{extr-Im}}$ bei 99 MHz.

Aus dem Stickstoffgehalt der Elementaranalyse von 4.59% lässt sich eine Beladung an Imidazolgruppen von 1.64 mmol/g berechnen.

Das Pulverröntgendiffraktogramm (Abb. 112) zeigt die drei charakteristischen Reflexe des **SBA-15**, somit erfolgte die Funktionalisierung unter Strukturverlust. Es lassen sich der Abstand der Gitterebene (200) mit 5.62 nm und die Gitterkonstante a_0 mit 13.0 nm bestimmen. Diese sind vergleichbar mit anderen durch Grafting funktionalisierten Materialien (Kap. 3.6.1) und mit denen aus der Literatur.^[46]

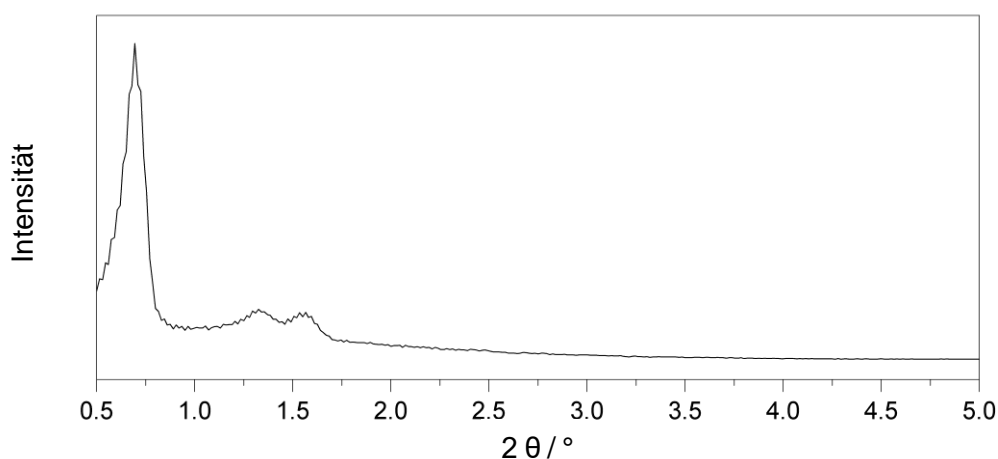
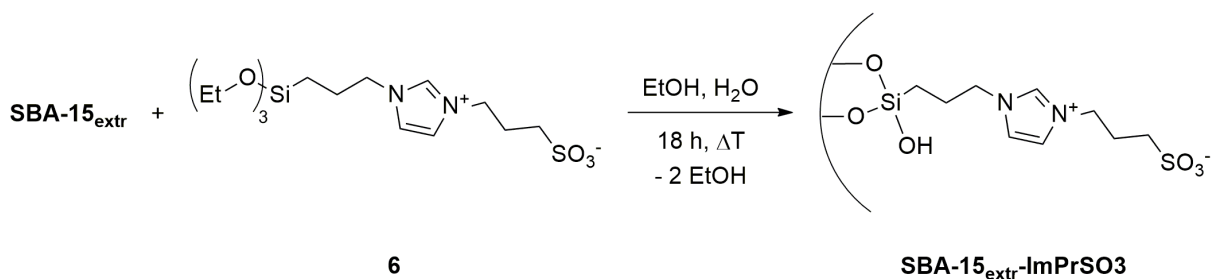


Abb. 112: Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{SBA-15}_{\text{extr-Im}}$.



Schema 17: Synthese von $\text{SBA-15}_{\text{extr-ImPrSO}_3}$.

6 wurde in heißer ethanolischer Lösung (Wasser:Ethanol = 2:3) gelöst und zur einer Suspension aus **SBA-15_{extr}** in Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene Feststoff wurde mit dest. Wasser und Diethylether

gewaschen. Aus dem Schwefelgehalt der Elementaranalyse konnte eine Beladung an Sulfonatopropylimidazoliumgruppen von 1.13 mmol/g ermittelt werden.

Die von *Safaei et al.*^[58] beschriebene Syntheseroute führte nicht zu dem gewünschten Material **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃**, da kein mit dem in Abb. 113 gezeigten vergleichbares ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum erhalten wurde. Dort wurde die Materialsynthese durch die Umsetzung des Imidazol-funktionalisiertem Material mit 1,3-Propansulton in abs. Toluol beschrieben. In der Literatur erfolgte die Charakterisierung mittels Elementaranalyse, FT-IR-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie.^[58]

Der Vergleich des ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrums von **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃** mit dem ¹³C-NMR-Spektrum des dazugehörigen Alkoxysilans (Abb. 113, oben und Mitte) zeigt, dass die sechs Lösungssignale der zwei Propylketten im Festkörperspektrum zu drei Signalen zusammenfallen und die Ethoxygruppen nahezu vollständig hydrolysiert sind. Templatreste sind im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten funktionalisierten Materialien ausgehend von **SBA-15_{extr}** vollständig entfernt.

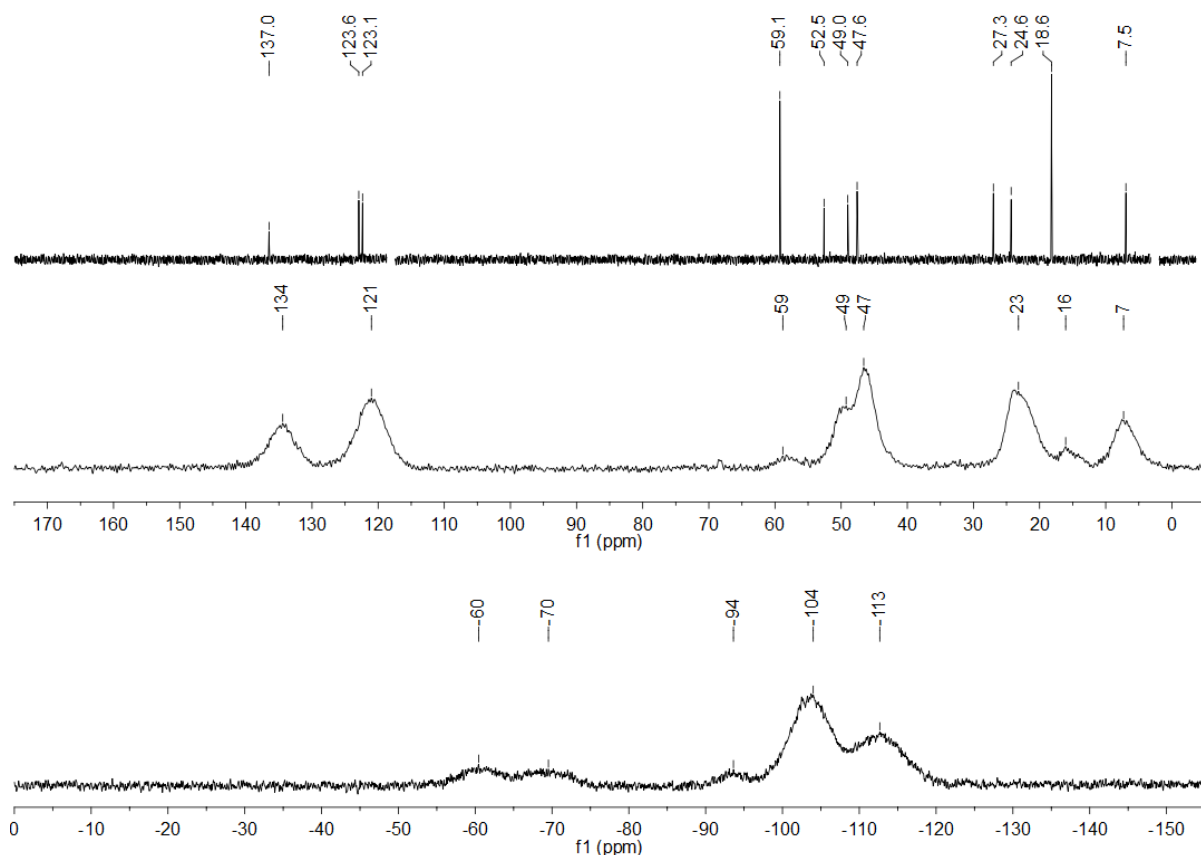


Abb. 113: Vergleich des ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrums von **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃** bei 125 MHz (Mitte) mit dem ¹³C-NMR-Spektrum von **6** bei 101 MHz in CD₃CN (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃** bei 99 MHz (unten).

Das ^{29}Si -CP-NMR-MAS-Spektrum (Abb. 113, unten) zeigt ein wenig intensives Signal des Q^2 -Zweigs bei -94 ppm, das mit Abstand intensivste Signal der Q-Zweige ist das Signal des Q^3 -Zweigs bei -104 ppm. Des Weiteren zeigt das Spektrum das Signal des T^2 - und des T^3 -Zweiges bei -60 ppm und -70 ppm.

Das ATR-IR-Spektrum des funktionalisierten Materials (Abb. 114) zeigt im Direktvergleich einige charakteristische Banden des Ethoxysilans, denn die Bande bei 740 cm^{-1} für die symmetrische Si-O-C-Valenzschwingung und die Banden zwischen 1353 und 1647 cm^{-1} für die C=C-, C-N-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen sind im Spektrum enthalten.^[158,161,164]

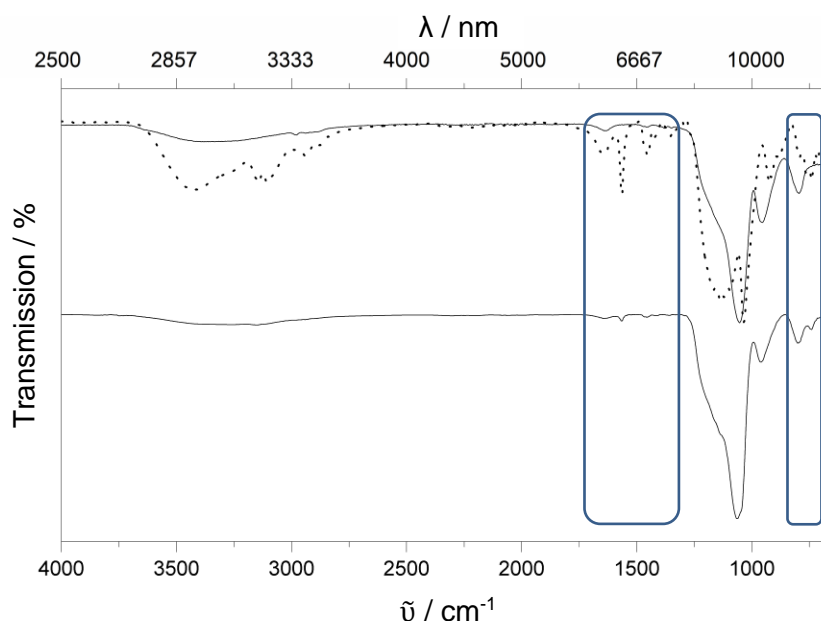


Abb. 114: Vergleich der ATR-IR-Spektren von 6 (---, oben) SBA-15_{extr} (—, oben) und SBA-15_{extr}-ImPrSO₃ (unten).

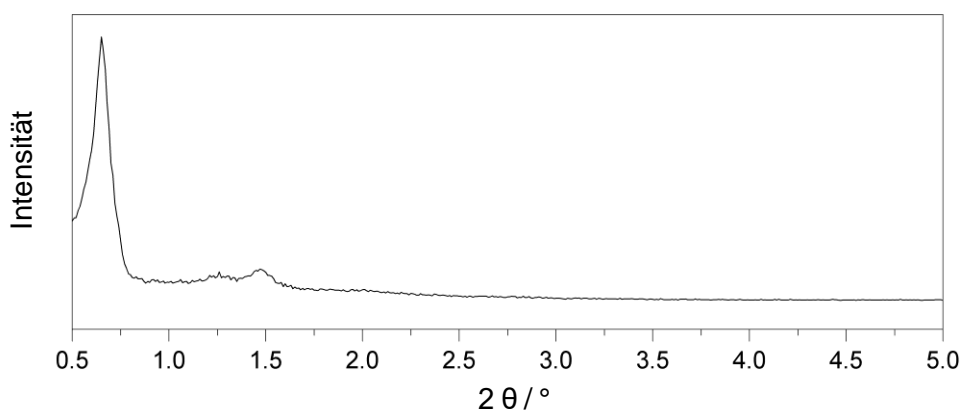


Abb. 115: Pulverröntgendiffraktogramm von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃.

Das Pulverröntgendiffraktogramm (Abb. 115) zeigt, dass der Reflex für die Gitterebene (110) in der Intensität gegenüber dem Reflex für die Gitterebene (200) schwächer und weniger stark ausgeprägt ist, dies könnte auf eine Beschädigung der 2D-hexagonalen Struktur des Materials hinweisen. Aus dem Abstand für die Gitterebene (200) von 5.92 nm kann die Gitterkonstante

a_0 mit 13.7 nm bestimmt werden. Diese Parameter sind etwas größer als die entsprechenden Parameter der iodidhaltigen funktionalisierten Materialien (Tab. 14).

Aus der Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme (Abb. 116) kann eine spezifische Oberfläche von $340 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0.496 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt werden. Diese Werte sind vergleichbar mit denen der Pyridiniumiodid-funktionalisierten Materialien (Tab. 14). Aus dem mittleren Porendurchmesser von 5.64 nm und der Gitterkonstante wird eine Wandstärke von 8.1 nm erhalten.

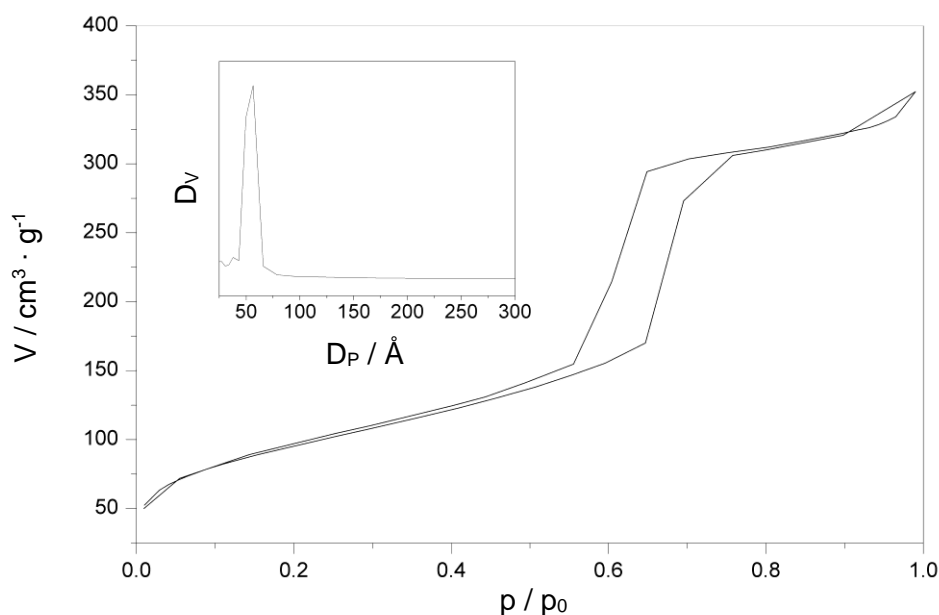
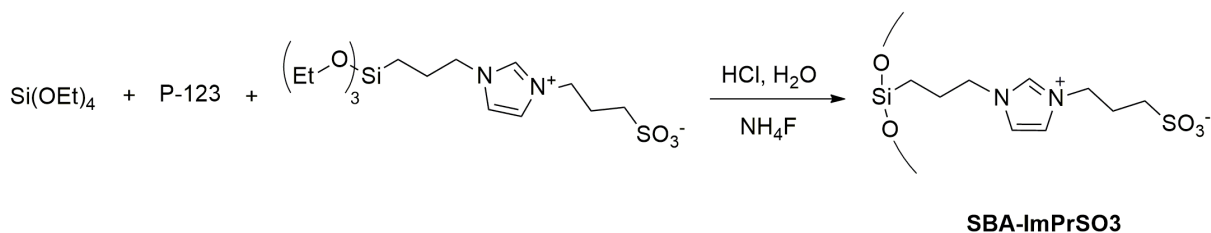


Abb. 116: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃ und dessen Porenradienverteilung nach BJH.

3.6.3 Synthese mittels Cokondensation funktionalisierten Materials

Aufgrund der Schwerlöslichkeit und Hydrolyseempfindlichkeit des Ethoxysilans **6** wurde die Funktionalisierung des Materials durch Cokondensation getestet. Dies stellt einen Vergleich zur Funktionalisierung mittels Grafting dar.



Schema 18: Synthese von SBA-ImPrSO₃.

Es kamen die Synthesebedingungen von *Hemgesberg et al.* für die Synthese eines Phenothiazin-funktionalisierten Materials durch Cokondensation zur Anwendung.^[89] Das Templat wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, TEOS hinzuge tropft und auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurde Ammoniumfluorid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h bei 40 °C gehalten. Katalytische Mengen an Fluoridionen unterstützen die Strukturbildung und die Kondensation während des Sol-Gel-Prozesses.^[89,235] Das Ethoxysilan **6** wurde in dest. Wasser gelöst und zur Suspension hinzuge tropft, anschließend für 12 h bei 90 °C gerührt und für die Stabilisierung der Struktur weitere 12 h bei 90 °C statisch erhitzt. Der Feststoff wurde abgetrennt, mit reichlich dest. Wasser gewaschen und anschließend mehrmals mit saurer ethanolischer Lösung extrahiert sowie mit Diethylether gewaschen. Mittels des Schwefelgehaltes der Elementaranalyse wurde eine Beladung von 1.03 mmol/g bestimmt, dies ist vergleichbar mit **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃**. Die Festkörper-NMR-Spektren (im Anhang, Abb. 215 und Abb. 216) sind ebenfalls vergleichbar mit denen des **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃** (Abb. 113). Das Pulverröntgendiffraktogramm (Abb. 117) von **SBA-ImPrSO₃** zeigt die für die 2D-hexagonale Struktur charakteristischen drei Reflexe bei 2 Theta-Werten von 0.59, 1.15 und 1.35°. Diese sind gegenüber den Reflexen der **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃** zu kleineren Winkeln verschoben. Dies kommt durch die unterschiedlichen Funktionalisierungsmethoden zustande. Es ergibt sich ein Abstand für die Gitterebene (200) von 6.59 nm und daraus eine Gitterkonstante a_0 von 15.2 nm. Diese Werte sind größer als bei **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃**, aber auch größer als bei dem nach der Synthesevorschrift erhaltenen Materialien.^[89]

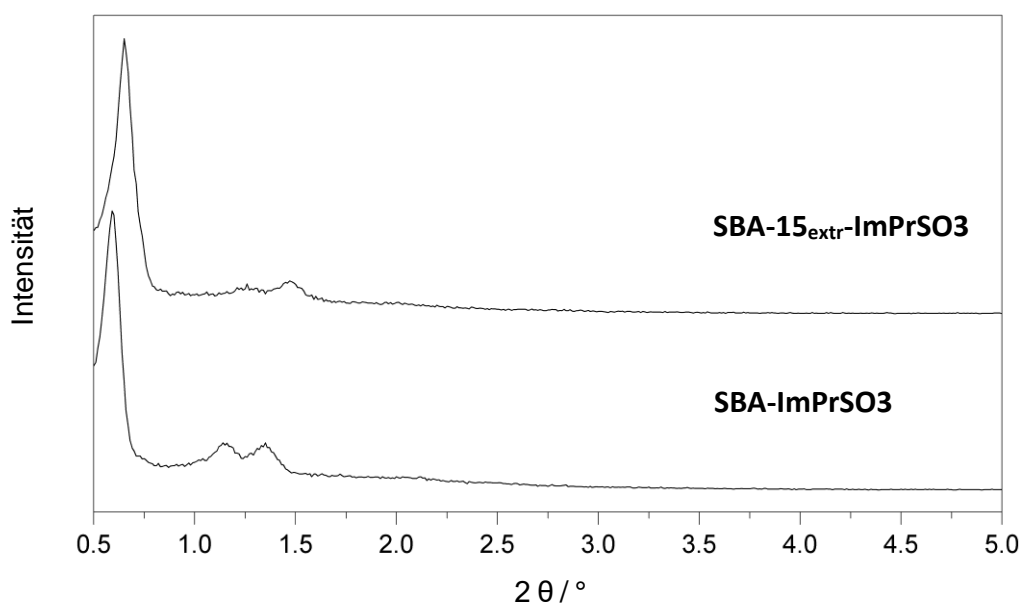


Abb. 117: Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃** (oben) und **SBA-ImPrSO₃** (unten).

Die Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme (Abb. 118) zeigt den für mesoporöse Materialien charakteristischen Typ IV-Verlauf mit einer H_1 -Hysterese zwischen 0.60 und 0.80 p/p_0 .^[232] **SBA-ImPrSO₃** besitzt eine BET-Oberfläche von 486 m²/g, diese ist somit um 42% größer als die des **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃**. Das Porenvolumen von 0.725 cm³/g und der mittlere Porendurchmesser mit 6.59 nm sind deutlich größer als bei **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃**. Es ergibt sich aus dem mittleren Porendurchmesser und der Gitterkonstanten eine Wandstärke von 8.6 nm.

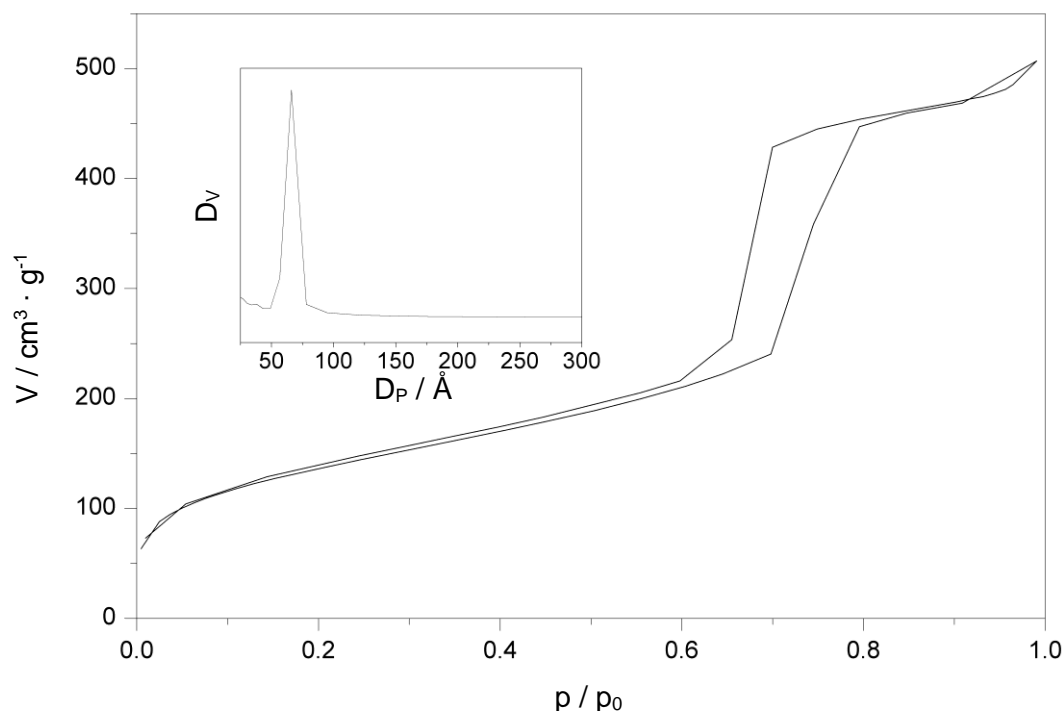


Abb. 118: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme von SBA-ImPrSO₃ und dessen Porenradienverteilung nach BJH.

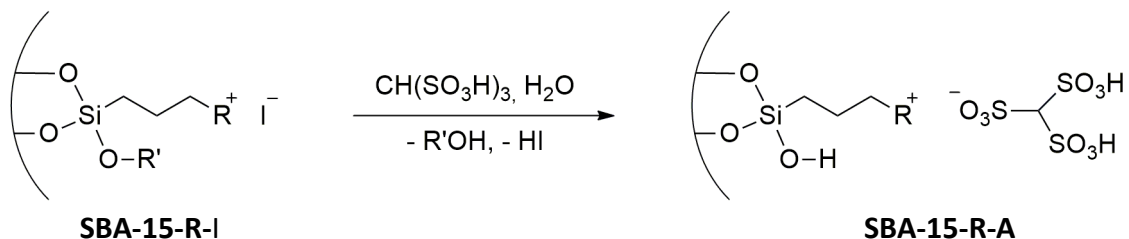
3.7 Ionenaustausch auf den funktionalisierten Materialien

Mittels Ionenaustausch wurden verschiedene organisch-funktionelle Gruppen eingeführt. Die eingeführten Ionen weisen als anionische Gruppen Sulfonatgruppen auf.

Für den Ionenaustausch wurden hauptsächlich die iodidhaltigen Materialien verwendet, denn so kann dieser über die potentiometrische Bestimmung des ausgetragenen Iodids quantifiziert werden.

3.7.1 Ionenaustausch zu einem Methantrisulfonsäure-funktionalisiertem Material

Ausgewählte Materialien wurden mit Methantrisulfonsäure umgesetzt und die erhaltenen Materialien wurden als Säurekatalysatoren in verschiedenen Testreaktionen eingesetzt.



Schema 19: Ziel des Ionenaustauschs mit Methantrisulfonsäure (R': Me, Et; R: Melm, Py, MePy).

Das iodidhaltige Material wurde entgast, in dest. Wasser suspendiert und ein Überschuss an Methantrisulfonsäure (H₃A) wurde hinzuge tropft. Die Suspension wurde für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde mit dest. Wasser pH-neutral gewaschen und der Iodidgehalt des Filtrats wurde potentiometrisch bestimmt.

Die ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren (Abb. 120) zeigen, dass das Anion der Methantrisulfonsäure erfolgreich in das Material eingebracht wurde. Das Signal des Anions bei 89 ppm zeigt gegenüber dem Signal der freien Säure nur eine Verschiebungsdifferenz von 2 bzw. 3 ppm zu tieferem Feld. Dieses Signal ist aber bei allen drei Materialien bei Weitem nicht so intensiv wie die Signale des Linkers. Dies wäre aber bei einem Linker-Anion-Verhältnis von 1:1 trotz unterschiedlicher Relaxationszeiten und chemischer Umgebung der einzelnen Kohlenstoffatome näherungsweise zu erwarten.^[221] So ist es auch bei den Propylkohlenstoffatomen der Linker zu beobachten. Die Ethoxygruppen sind bei **SBA-15-Py-A** und **SBA-15_{extr}-MePy-A** vollständig und bei **SBA-15_{extr}-MelmA** nahezu vollständig unter den sauren Bedingungen hydrolysiert.

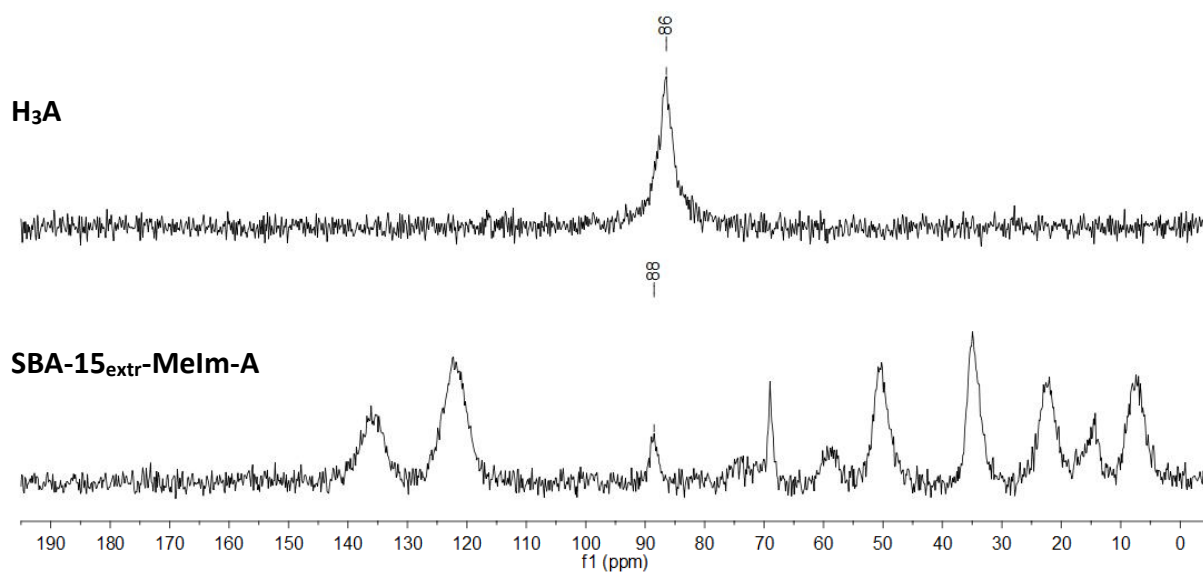


Abb. 119: ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren von H₃A und SBA-15_{extr}-Melm-A bei 125 MHz.

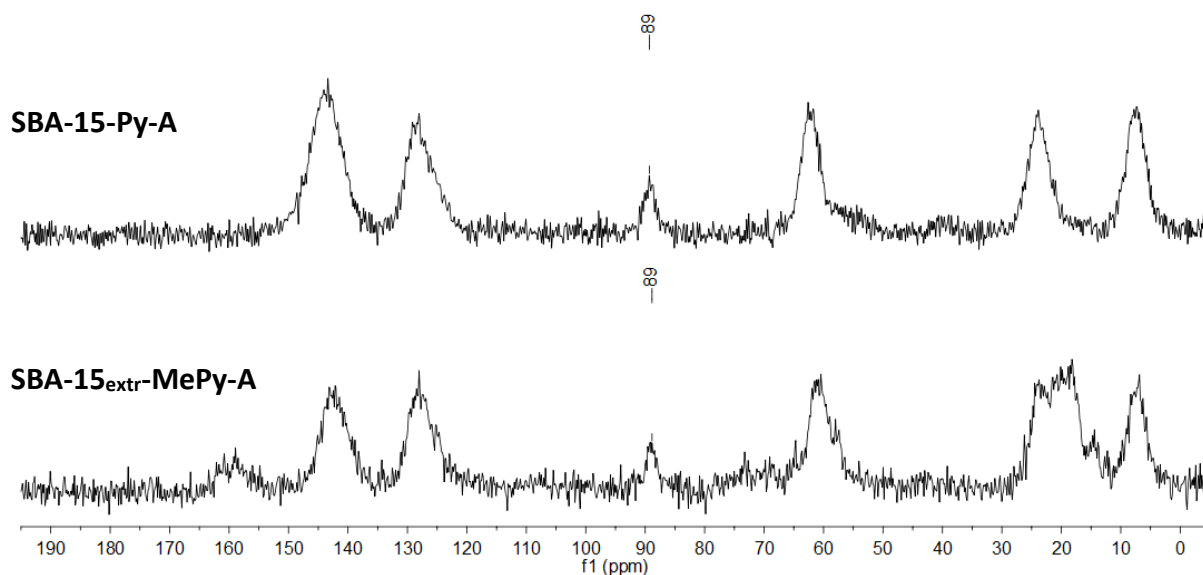


Abb. 120: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-Py-A und SBA-15_{extr}-MePy-A bei 125 MHz.

Der Ionenaustausch mit Methantrisulfonsäure erfolgte unter Erhalt der 2D-hexagonalen Struktur (Abb. 122, Abb. 123). Bei **SBA-15_{extr}-Melm-A** sind die Materialparameter (Tab. 16) vergleichbar mit denen des dazugehörigen iodidhaltigen Materials (Tab. 14). **SBA-15_{extr}-Py-A** hat gegenüber seinem iodidhaltigen Material eine um 18% größere Oberfläche und ein um 10% größeres Porenvolumen, aber einen etwas kleineren mittleren Porenradius von 49.5 Å. Das spricht dafür, dass das Siliziumgerüst während des Ionenaustausches angegriffen wurde und nun erste Schäden aufweist. Dies zeigt sich möglicherweise im Auftreten des Signals für den T¹-Zweig bei –51 ppm im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 121).

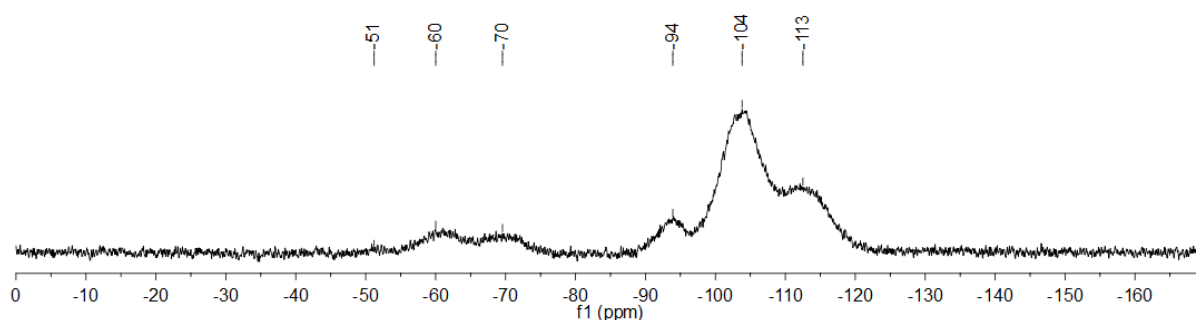


Abb. 121: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-Py-A bei 99 MHz.

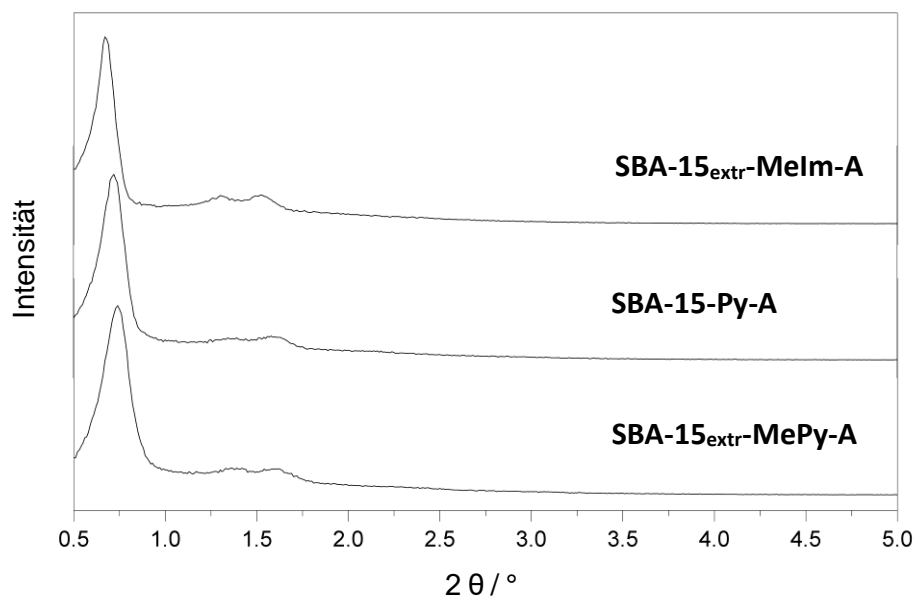


Abb. 122: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15_{extr}-Melm-A, SBA-15-Py-A und SBA-15_{extr}-MePy-A.

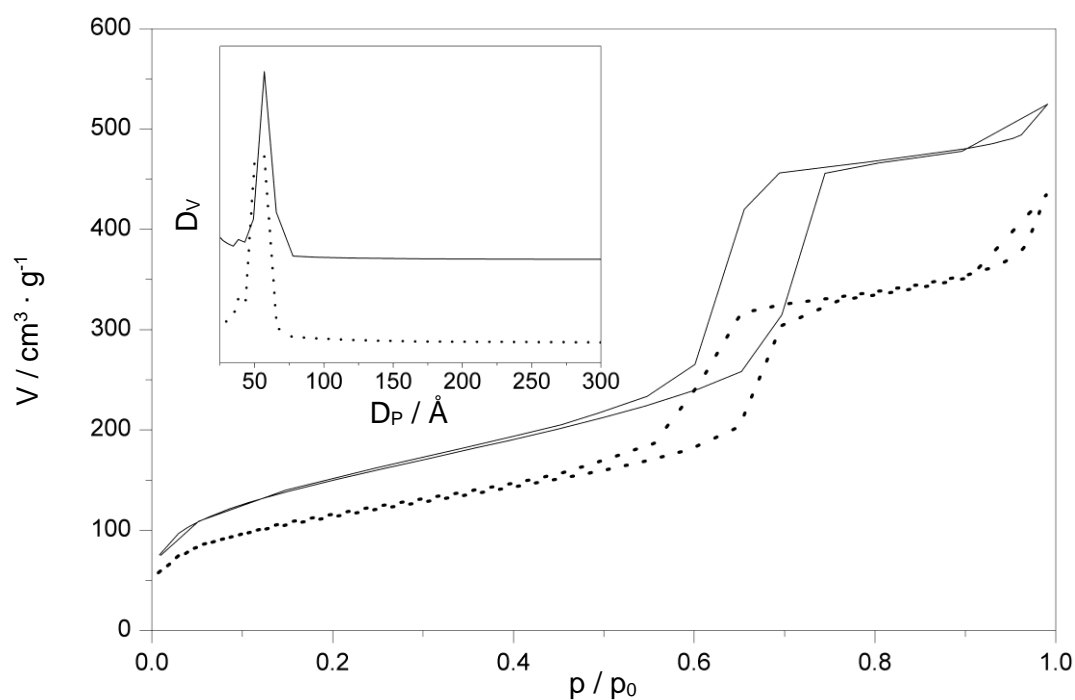
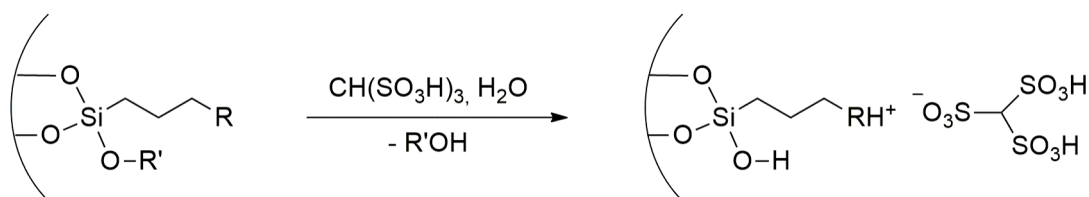


Abb. 123: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme und die dazu gehörige Porenradienverteilung nach BJH von SBA-15_{extr}-Melm-A (–) und von SBA-15-Py-A (···).

Tab. 16: Zusammenfassung der Materialparameter der mit H₃A funktionalisierten Materialien (– : nicht bestimmt).

SBA-15	R ⁺ _{Material}	S _{BET} / m ² · g ⁻¹	d ₂₀₀ / nm	a ₀ / nm	V _P / cm ³ · g ⁻¹	D _P / nm	w _t / nm
extr.	Melm	538	5.69	13.1	0.739	5.68	7.4
kalz.	Py	360	5.55	12.8	0.503	4.95	7.9
extr.	MePy	–	5.55	12.8	–	–	–

3.7.1.1 Einführen der Methantrisulfonsäure durch Protonierung des Materials



Schema 20: Ziel der Protonierung des Materials mit R: Im, ImPrSO₃ durch die Methansulfonsäure.

SBA-15_{extr}-Im bzw. **SBA-ImPrSO₃** wurden in dest. Wasser suspendiert und ein Überschuss an Methantrisulfonsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde so lange mit dest. Wasser gewaschen, bis das Filtrat pH-neutral war.

Die Protonierung von **SBA-ImPrSO₃** mit H₃A war nicht erfolgreich, da im ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 124) kein Signal bei 88 ppm beobachtet werden konnte. Sulfonatopropylimidazolium stellt demnach eine ähnlich starke Säure wie H₃A dar. In der Literatur wurde ein mit Sulfonatopropylimidazolium funktionalisiertes Material mit Schwefelsäure umgesetzt, welches katalytische Aktivitäten in der Synthese von Indazolphthalazintronen zeigt.^[58] Diese beiden konträren Befunde lassen den Schluss zu, dass das publizierte Material zusätzlich adsorbierte Schwefelsäure enthält.

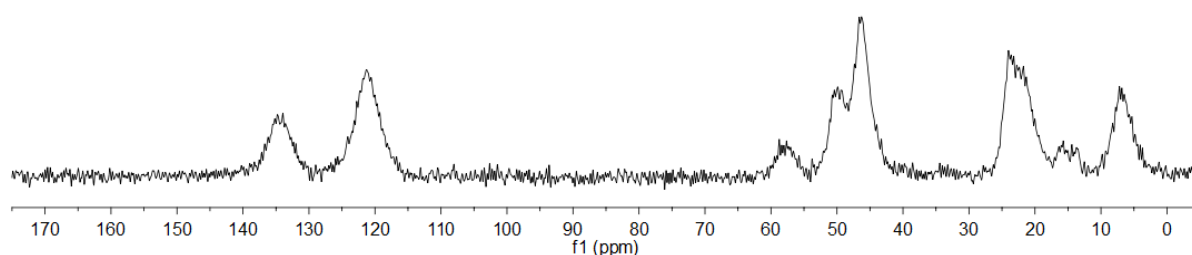


Abb. 124: ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-ImPrSO₃ bei 125 MHz nach der Umsetzung mit H₃A.

Die Protonierung von **SBA-15_{extr}-Im** war erfolgreich, da das ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum das Signal bei 88 ppm und der Imidazoliumbaustein das gleiche Aufspaltungsmuster wie **SBA-15_{extr}-Melm-I** und somit nicht mehr die drei getrennten Signale für die Imidazolkohlenstoffatome zeigen. Des Weiteren wurde das Templat vollständig entfernt und die Ethoxygruppen nahezu vollständig hydrolysiert.

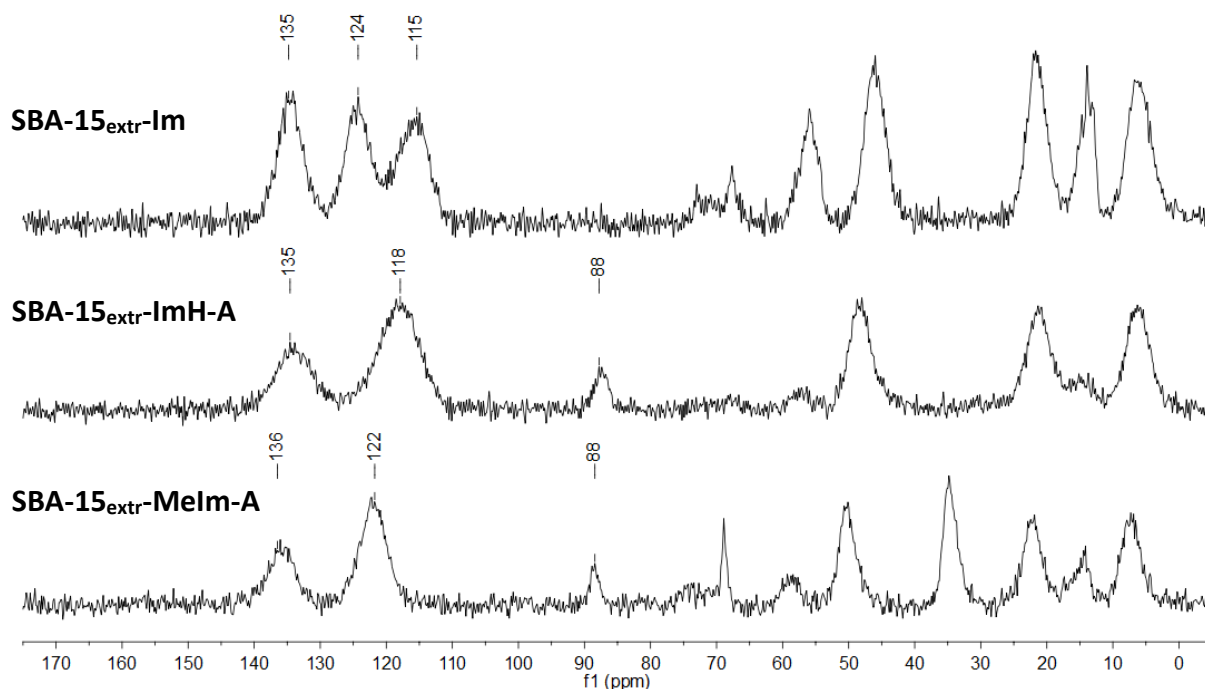


Abb. 125: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von $\text{SBA-15}_{\text{extr-Im}}$, $\text{SBA-15}_{\text{extr-ImH-A}}$ und $\text{SBA-15}_{\text{extr-Melm-A}}$ bei 125 MHz.

Die Protonierung von **SBA-15_{extr-Im}** erfolgte unter Strukturerhalt der 2D-hexagonalen Struktur (Abb. 126) und zeigt die für mesoporöse Materialien charakteristische Typ IV-Isotherme mit einer H_1 -Hysterese zwischen 0.55 und 0.76 p/p_0 in der Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme (Abb. 127). Der Abstand der Gitterebene (200) beträgt 5.69 nm, woraus sich eine Gitterkonstante a_0 von 13.1 nm ergibt. Diese Parameter sind vergleichbar mit denen von **SBA-15_{extr-Im}**. **SBA-15_{extr-ImH-A}** weist eine BET-Oberfläche von $326 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0.486 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Es zeigt einen mittleren Porendurchmesser von 4.93 nm.

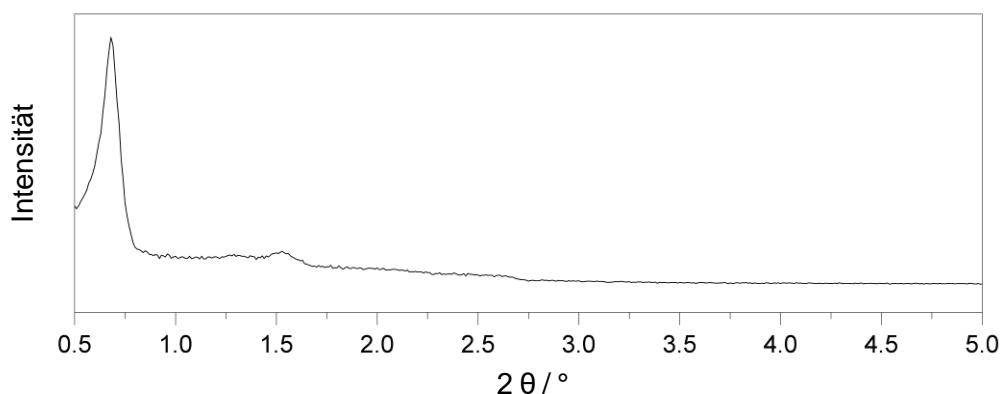


Abb. 126: Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{SBA-15}_{\text{extr-ImH-A}}$.

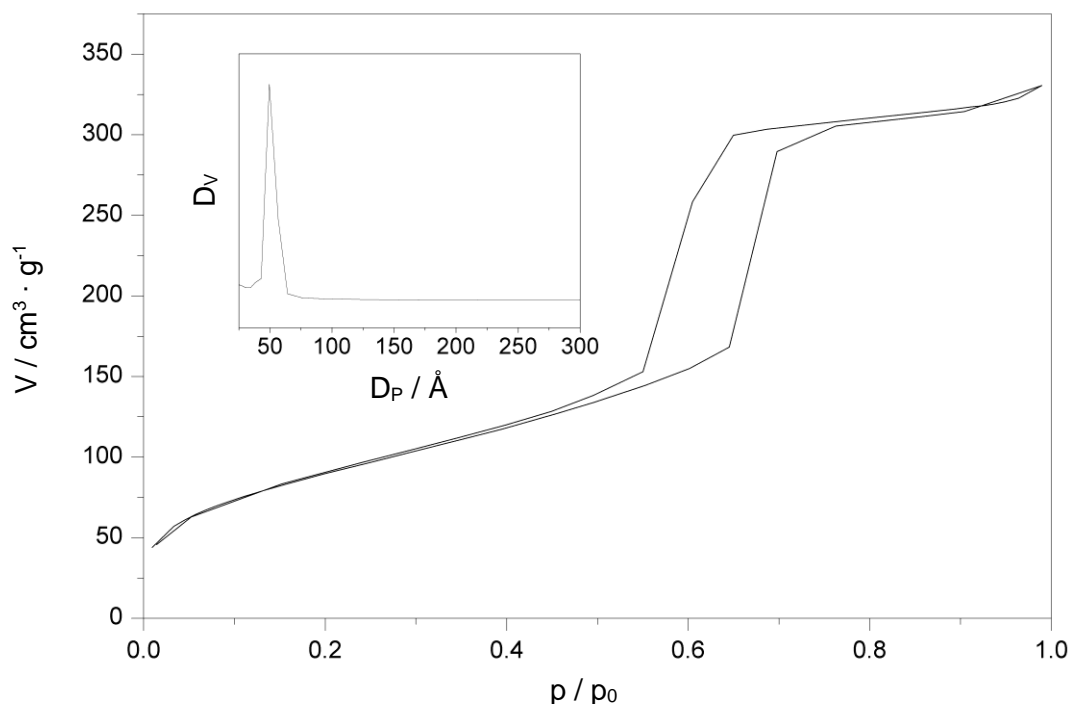


Abb. 127: Stickstoffadsorption/-desorptions-Isotherme und die dazu gehörige Porenradienverteilung nach BJH von **SBA-15_{extr}-ImH-A**.

Zur Bestimmung der Säurebeladung wurde der Schwefelgehalt der Elementaranalyse verwendet (Tab. 17). Die Elementaranalyse zeigt nicht das erwartete Kationen-Anionen-verhältnis von 1:1, sondern von annähernd 3:1. Im Filtrat von **SBA-15_{extr}-Melm-A** und **SBA-15_{extr}-MePy-A** wurde nahezu quantitativ der Iodidgehalt des Materials bestimmt und somit wurden die Anionen quantitativ ausgetauscht.

Tab. 17: Experimentell bestimmter Stickstoff- und Schwefelgehalt und daraus berechnete Beladung an Kationen und Anionen, sowie durch die Titration des Filtrats bestimmtes ausgetauschtes Iodid.

Material	N / %	S / %	Beladung _{Kation} / mmol · g ⁻¹	Beladung _{Anion} / mmol · g ⁻¹	Kation : Anion	Titration I ⁻ / %
SBA-15_{extr}-Melm-A	1.53	1.76	0.546	0.183	3:1	96
SBA-15-Py-A	1.09	2.52	0.778	0.262	3:1	62
SBA-15_{extr}-MePy-A	0.81	1.82	0.578	0.189	3:1	88
SBA-15_{extr}-ImH-A	3.89	4.09	1.39	0.425	3:1	—

3.7.1.2 Test der Materialien auf katalytische Aktivität

Als Testreaktionen wurden drei säurekatalysierte Reaktionen gewählt. Testreaktion I und II wurden bereits in der Literatur für Sulfonsäure-funktionalisierte Materialien zur Bestimmung der katalytischen Aktivität verwendet.^[14,148–150]

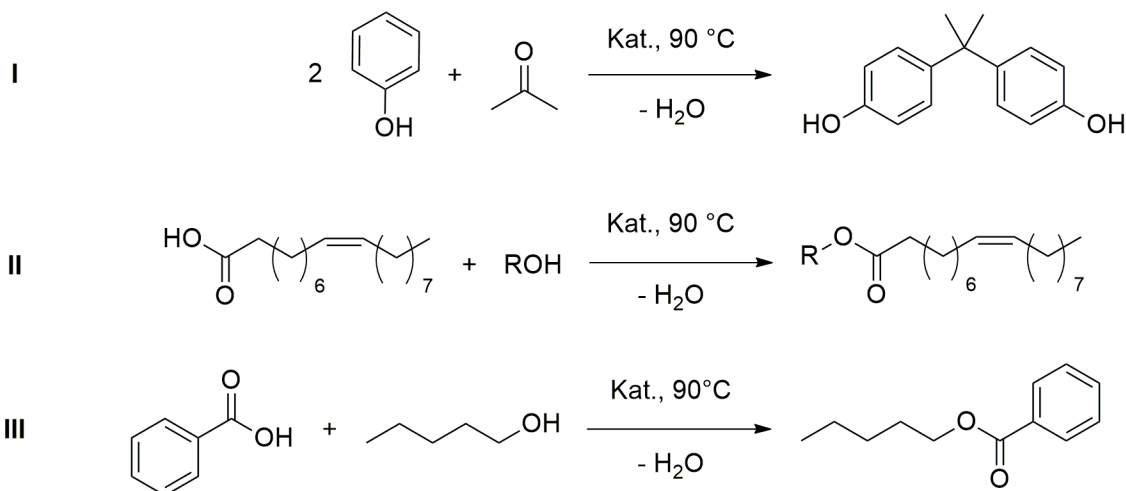


Abb. 128: Testreaktionen für die katalytische Aktivität der Materialien.

Tab. 18. Zusammenfassung des Testes auf katalytische Aktivität.

Testreaktion	R _{Kat}	m _{Kat} / mg	Anteil _{Anion} / mol%	Temp. / °C	Zeit / h	Ausbeute / %
I	Py	101	5	90	48	0
	ImH	52	5	90	48	0
II (R: Me)	—	—	—	90	28	47
	Py	51	0.3	90	28	49
II (R: Et)	—	—	—	90	24	37
	ImH	130	3	90	24	37
	Melm	128	1	90	24	40
	Py	130	1	90	24	39
III	—	—	—	80	24	/
	Py	54	1	80	24	/
	ImH	50	2	80	24	/

Die Katalysetests zeigten, dass das eingesetzte Material im Fall der Synthese von Bisphenol-A keine nachweisbare Ausbeute lieferte. Bei der Veresterung der Ölsäure wurden annähernd die gleichen Ausbeuten wie bei der Reaktion der Edukte ohne Katalysator erhalten. Die Veresterung von Benzoesäure mit Propanol läuft ohne Säurezugabe nicht ab. Hier wurde keine Umsetzung bei Materialzugabe beobachtet. Somit zeigen die Materialien keine Aktivität in der sauren Katalyse bei den hier gewählten Testreaktionen. Tests mit höheren Katalysatorkonzentrationen sind mit den verwendeten Materialien kaum praktikabel, weil die begrenzte Beladung einen hohen Materialeinsatz erzwingt. Ebenfalls würden dann für die Materialsynthese größere Mengen der kommerziell nicht mehr erhältlichen Methantrisulfonsäure benötigt, was aufgrund der bisherigen Ergebnisse nicht verhältnismäßig erscheint.

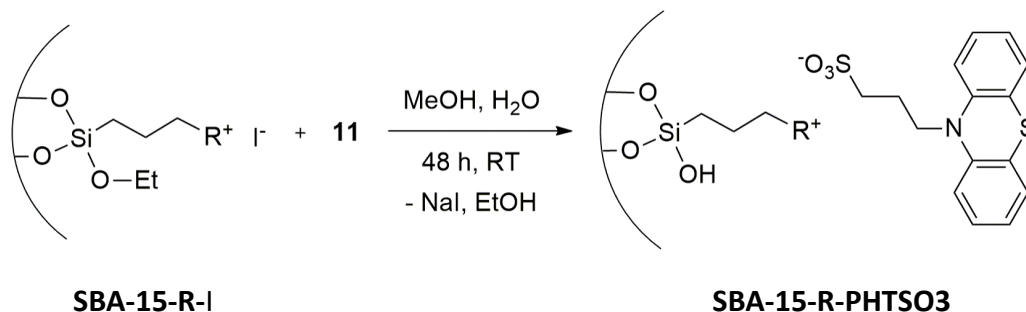
Die negativen Katalyseergebnisse lassen sich unter Einbeziehung des Verhältnisses von Anion zu Kation aus der Elementaranalyse (Tab. 17), der potentiometrischen Bestimmungen des Iodidgehalts der Filtrate (Tab. 17) und der Intensität des Signals der eingeführten Methantrisulfonsäure der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (Abb. 120, Abb. 125) erklären. Die eingeführte Methantrisulfonsäure liegt demnach nicht, wie in der Hypothese angenommen, als Dihydrogenmethantrisulfonat, sondern vollständig deprotoniert als Methantrisulfonat vor. Dies lässt sich mit einer hohen lokalen Konzentration an eingeführten organischen Gruppen erklären und wird in Abb. 129 veranschaulicht. Die ungleiche Verteilung der durch Grafting auf das Material gebrachten Gruppen ist auch einer der gravierenden Nachteile dieser Funktionalisierungsmethode.^[6,14]



Abb. 129: Strukturvorschlag für die nach der Umsetzung mit Methantrisulfonsäure erhaltenden Materialien, R: Melm, Py, MePy.

3.7.2 Ionenaustausch mit Natrium-*N*-phenothiazinylpropansulfonat

Das Material sollte mittels Ionenaustausch mit dem Phenothiazinbaustein funktionalisiert werden um anschließend zur Radikalspezies (Kap. 3.8) oxidiert zu werden.



Schema 21: Synthese der phenothiazinylhaltigen Materialien mittels Ionenaustausch; R: Melm, MeEtlm, Py, MePy, Me3Py, Qu.

Das iodidhaltige funktionalisierte Material wurde entgast und in methanolischer Lösung (Methanol:Wasser = 1:1) suspendiert. **11** wurde ebenfalls in methanolischer Lösung gelöst und zur Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend der Feststoff abfiltriert und dieser mit reichlich methanolischer Lösung (Methanol:Wasser = 1:1) und reichlich Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde deutlich eingengt und der Iodidgehalt potentiometrisch bestimmt.

Die ¹³C-CP-MAS-Spektren der erhaltenen Materialien (Abb. 130, Abb. 131) zeigen den erfolgreichen Ionenaustausch, denn es können die Signale des Phenothiazinderivats in den Spektren der Materialien identifiziert werden. Der Vergleich der Spektren des methylpyridin-funktionalisierten Materials zeigt, dass sich das Spektrum des erhaltenen Materials additiv aus dem Spektrum des Phenothiazinderivats und des iodidhaltigen Materials zusammensetzt (Abb. 130), d. h. die Signale bei 141, 126 und 20 ppm setzen sich aus den Signalen des organischen Kations des Materials und den Signalen des Phenothiazinylanions zusammen und verändern daraufhin ihre Signalform. Die Signale des Phenothiazinderivats sind in den Spektren von **SBA-15-Melm-PHTSO3** und **SBA-15-Qu-PHTSO3** (Abb. 131) schwer zu identifizieren, da die Beladung an Phenothiazinylanion im Vergleich zu den anderen Materialien besonders gering ist (Tab. 19). Außerdem sind die Signale dieser organischen Reste auf diesen Materialien besonders breit und weisen ähnliche chemische Verschiebungen wie die Signale des Phenothiazin-Derivats auf. Dennoch zeigen alle Materialien einen Schwefelgehalt in der Elementaranalyse (Tab. 19), mit dem die Beladung an Phenothiazinylanionen bestimmt werden kann.

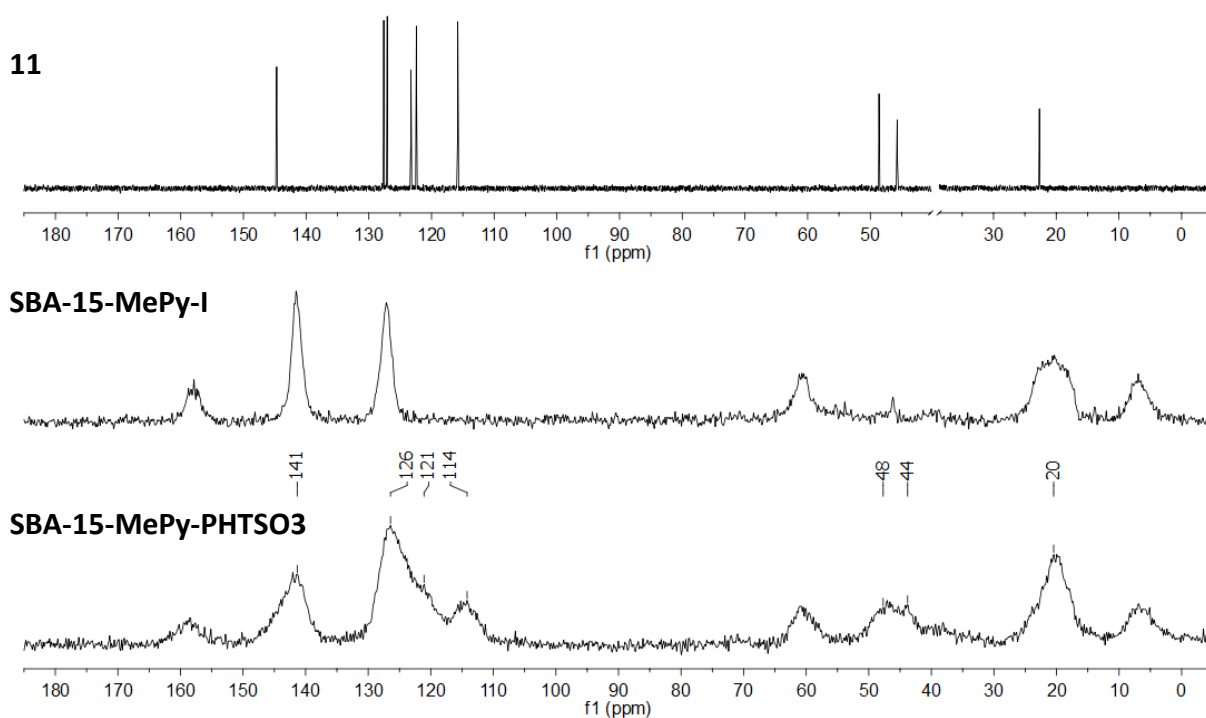


Abb. 130: Vergleich ^{13}C -NMR-Spektrum von 11 in $\text{DMSO-}d_6$ bei 101 MHz (deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-MePy-I mit dem ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-MePy-PHTSO3 bei 125 MHz (Signale des Phenothiazinderivats im Material sind markiert).

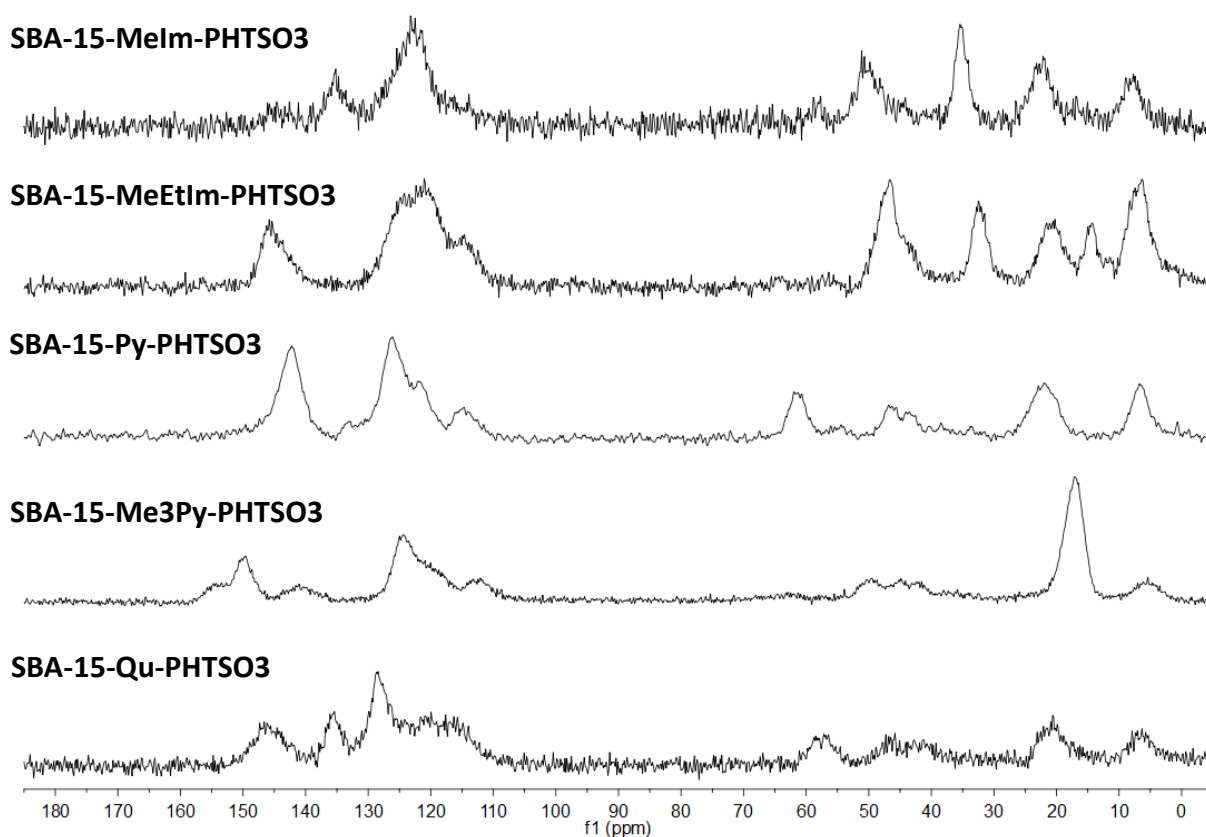


Abb. 131: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-MeIm-PHTSO3, SBA-15-MeEtIm-PHTSO3, SBA-15-Py-PHTSO3, SBA-15-Me3Py-PHTSO3 und SBA-15-Qu-PHTSO3 bei 125 MHz.

Durch den Ionenaustausch nimmt die Beladung (Tab. 19) an kationischen Gruppen ab, außer bei **SBA-15-MePy-PHTSO₃**. Da ist eine leichte Zunahme von 5% zu verzeichnen. Dies könnte auf eine leichte Beschädigung des Silikagrundgerüsts hindeuten, durch die bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unfunktionalisierte Silikapartikel ausgetragen wurden. Das Kationen-Phenothiazinyl-Verhältnis liegt bei der Hälfte der Materialien bei annähernd 1:1. Für **SBA-15-Melm-PHTSO₃** wurde ein höherer Iodidgehalt im Filtrat als die Phenothiazinylbeladung im Material bestimmt. Dies steht im Einklang mit der Abnahme der Kationen, denn mit diesen wurden ebenfalls Iodidionen aus dem Material entfernt. Bei den restlichen Materialien wurde eine geringere Iodidmenge im Filtrat, als die Beladung der Phenothiazinylderivate der Materialien bestimmt. Dies kann nur durch den Verbleib von Iodidionen in Verbindung mit den Natriumionen des eingesetzten Phenothiazinylderivats **11** im Material erklärt werden. So konnte Iodid möglicherweise bei der Aufarbeitung durch blockierte Diffusionswege nicht aus dem Material entfernt werden.

Tab. 19: Zusammenfassung der Beladung der Phenothiazin-haltigen Materialien.

R^+_{Material}	N / %	S / %	Beladung _{Kation} / mmol · g ⁻¹	Beladung _{PHTSO₃-} / mmol · g ⁻¹	Kation: PHTSO ₃ ⁻	Titration I ⁻ / %
Melm	1.46	1.67	0.391	0.260	1:0.66	78
MeEtlm	1.86	2.57	0.463	0.401	1:0.87	53
Py	1.76	3.79	0.666	0.591	1:0.89	62
MePy	1.93	3.69	0.802	0.575	1:0.72	58
Me3Py	1.38	3.07	0.506	0.479	1:0.95	73
Qu	0.95	1.78	0.400	0.278	1:0.70	70

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme (Abb. 132) und Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotermen (Abb. 133) zeigen, dass der Ionenaustausch unter Strukturverlust der 2D-hexagonalen Struktur des Grundmaterials erfolgte. Die meisten Materialparameter (Tab. 20) sind untereinander nahezu identisch und mit den iodidhaltigen Materialien vergleichbar. Der mittlere Porenradius nimmt, wie erwartet, durch den Ionenaustausch ab und somit nimmt die Wandstärke zu.

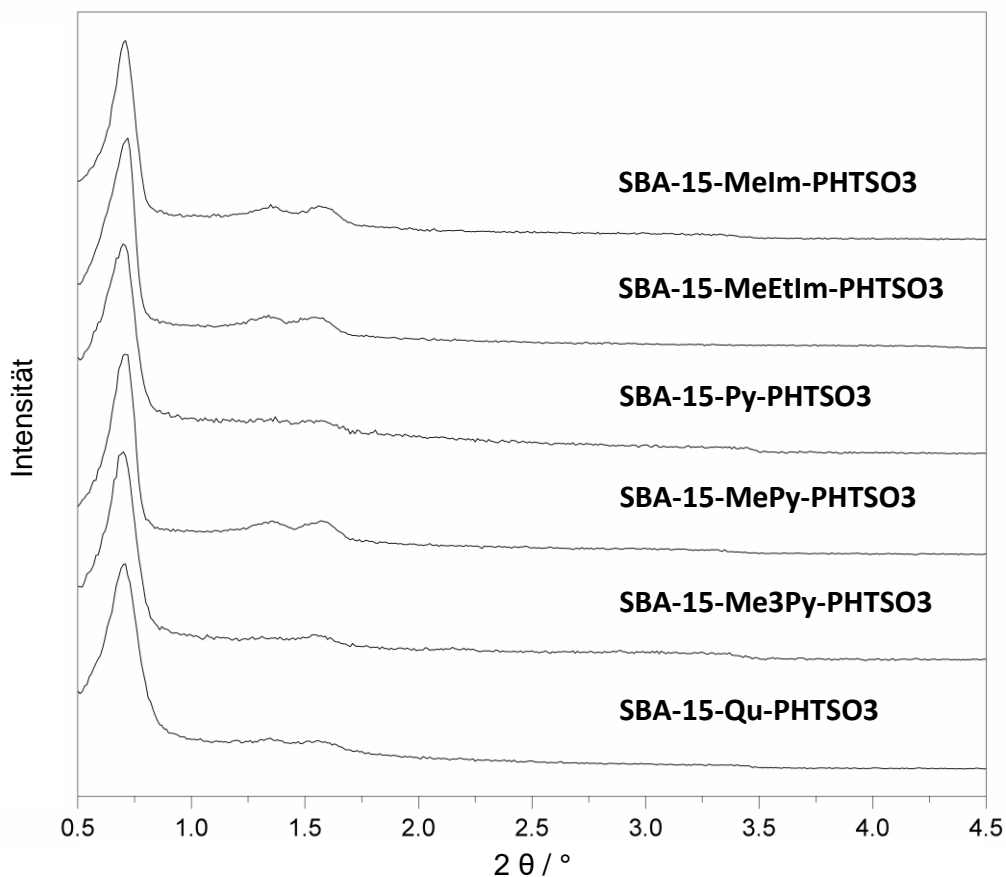


Abb. 132: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15-Melm-PHTSO₃, SBA-15-MeEtIm-PHTSO₃, SBA-15-Py-PHTSO₃, SBA-15-MePy-PHTSO₃, SBA-15-Me3Py-PHTSO₃ und SBA-15-Qu-PHTSO₃.

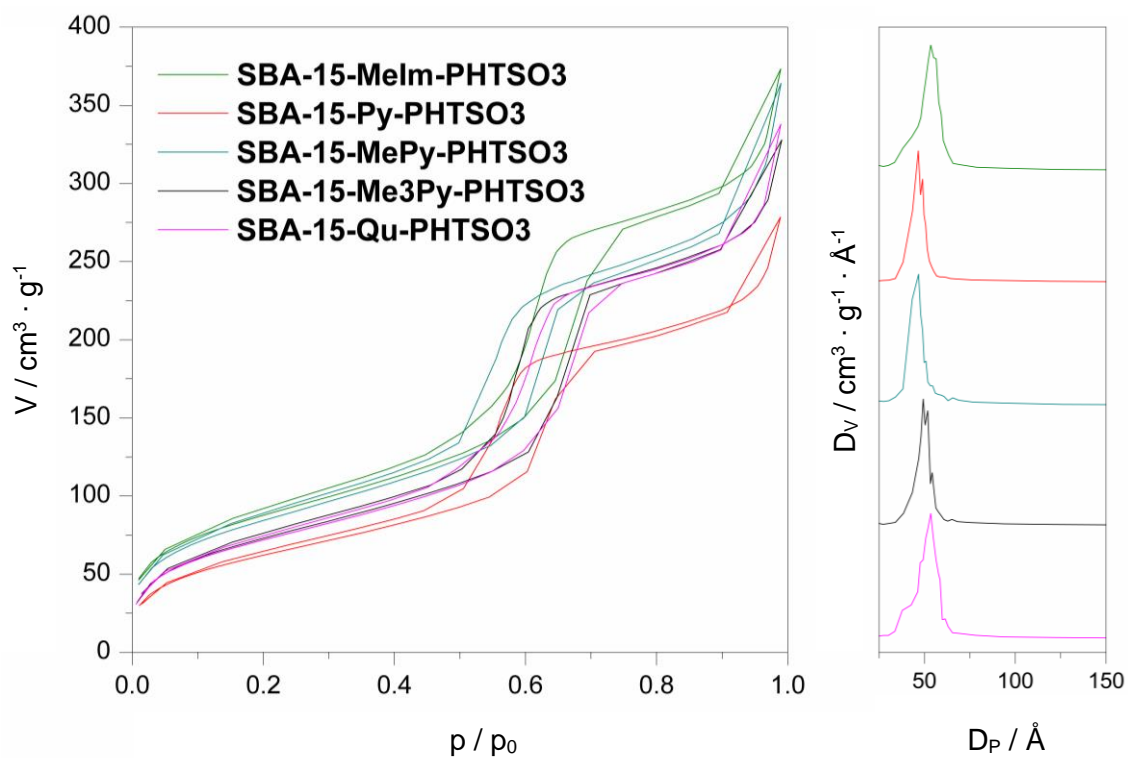


Abb. 133: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen (links) mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen (rechts) nach BJH für ausgewählte Phenothiazinyl-funktionalisierte Materialien.

Tab. 20: Zusammenfassung der Materialparameter der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien (–: nicht bestimmt).

R^+ Material	d_{200} / nm	a_0 / nm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_P / nm	w_t / nm
Melm	5.59	12.9	313	0.454	5.35	7.6
MeEtIm	5.59	12.9	–	–	–	–
Py	5.61	13.0	227	0.336	4.67	8.3
MePy	5.61	13.0	304	0.415	4.69	8.3
Me3Py	5.61	13.0	266	0.399	4.94	8.1
Qu	5.55	12.8	261	0.398	5.35	7.6

Das Natriumsalz des Phenothiazinylpropansulfonats **11** zeigt im Festkörper-UV/Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 247 nm, eine breite Bande mit einem Maximum bei 313 nm und eine schwache Bande bei 517 nm. Die letztere ist die charakteristische Bande der Radikalspezies^[78,80,82,86,124,202–204] und beweist, dass **11** nicht unbegrenzt an Luft lagerstabil ist. Die anderen beiden Banden sind charakteristisch für Phenothiazinderivate und lassen sich $\pi\pi^*$ -Übergängen zuordnen.^[93,201] Durch den Ionenaustausch verschieben sich die Banden des Methylethylimidazolium- und Trimethylpyridinium-funktionalisierten Materials hypsochrom (Abb. 134). Die Banden der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien bei rund 255 und 314 nm entsprechen den Banden des Phenothiazinylderivats **11** (Abb. 134, Abb. 135). Die Banden in den iodidhaltigen Materialien kommen möglicherweise durch Kationen-Anionen-Wechselwirkungen mit dem Iodidion zustande, da 1,3-Methylbutylimidazoliumhexafluorophosphat und 1,3-Hexylmethylimidazoliumchlorid keine Absorptionsbanden zwischen 250 und 1000 nm besitzen.^[236,237] Des Weiteren zeigt das UV/Vis-Spektrum von *N*-Methylpyridiniumiodid zwei vergleichbare Charge-Transfer-Banden bei 295 und 380 nm in Chloroform.^[238]

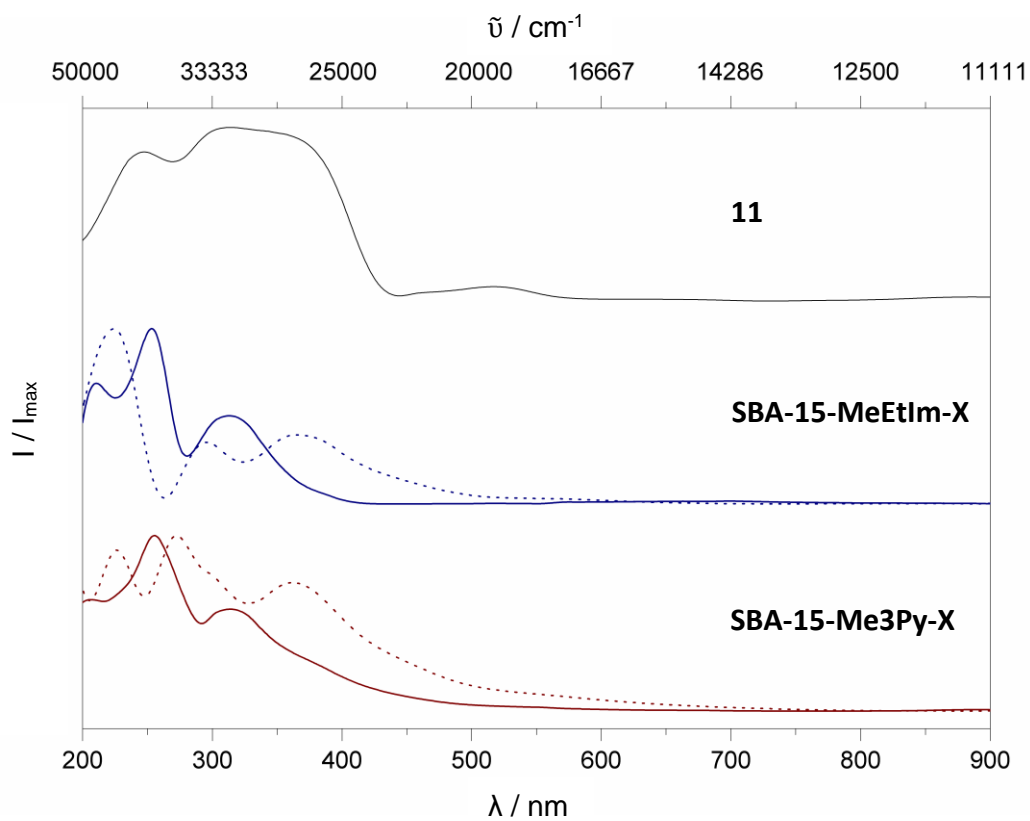


Abb. 134: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von 11 (schwarz), SBA-15-MeEtIm-X (blau) und SBA-15-Me3Py-X (rot); X: PHTSO3 (–), I (···).

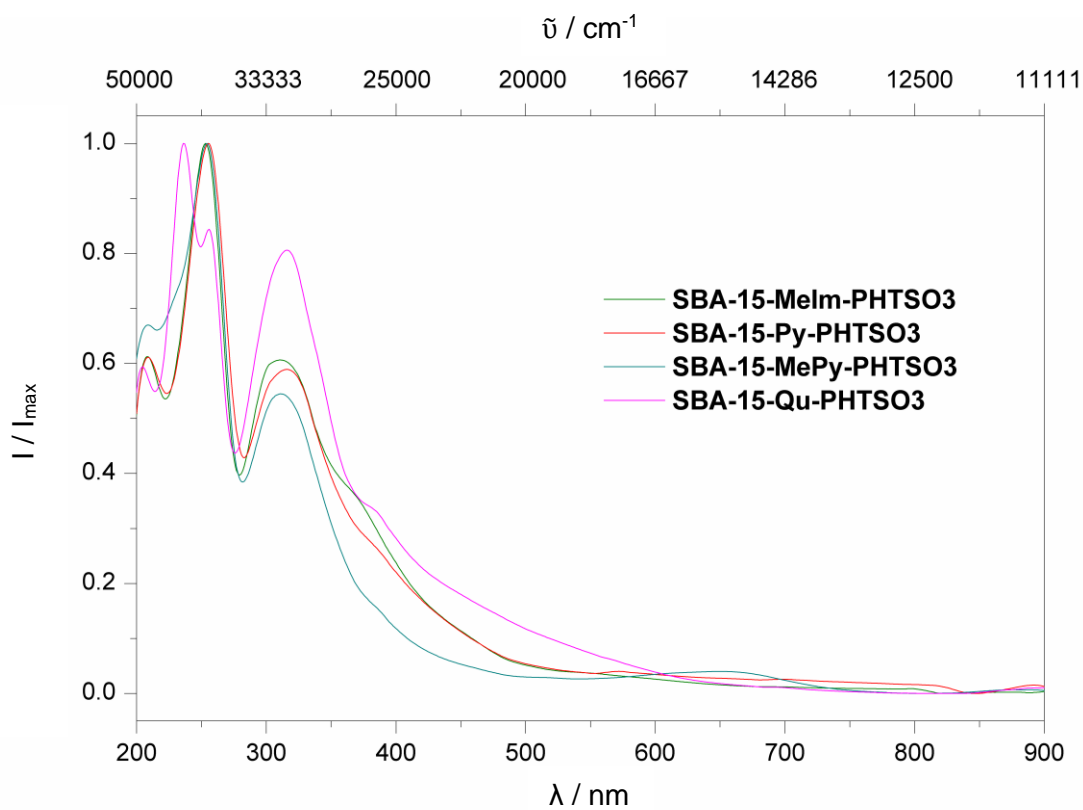


Abb. 135: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von SBA-15-Melm-PHTSO3, SBA-15-Py-PHTSO3, SBA-15-MePy-PHTSO3 und SBA-15-Qu-PHTSO3.

Tab. 21: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien.

R^+ Material	Absorptionsmaxima / nm					
11	(517)	–	313	247	–	–
Melm	–	–	311	253	–	208
MeEtlm	–	–	313	254	–	209
Py	–	–	316	255	–	209
MePy	–	–	311	254	–	209
Me3Py	–	–	314	255	–	206
Qu	–	384 (Schulter)	316	256	236	204

Mittels Cyclovoltammetrie lassen sich die elektrochemischen Eigenschaften der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien untersuchen. In Dichlormethan zeigen nicht alle dieser Materialien an einer GC-Elektrode das gleiche Redoxverhalten (Abb. 136, Abb. 137). **SBA-15-Melm-PHTSO3** mit einem Spitzenpotential von 600 mV und **SBA-15-Qu-PHTSO3** mit einem Spitzenpotential von 520 mV belegen einen eher irreversiblen Prozess. Die Daten der anderen hier vorgestellten Materialien legen nahe, dass diese einen quasi-reversiblen Oxidationsprozess erfahren. Diese Pyridinderivat-funktionalisierten Materialien weisen ein mit dem Phenothiazinsalz **11** vergleichbares Halbstufenpotential von 430 – 440 mV auf. Das Methylimidazol-funktionalisierte Material zeigt ein kleineres Halbstufenpotential von 330 mV.

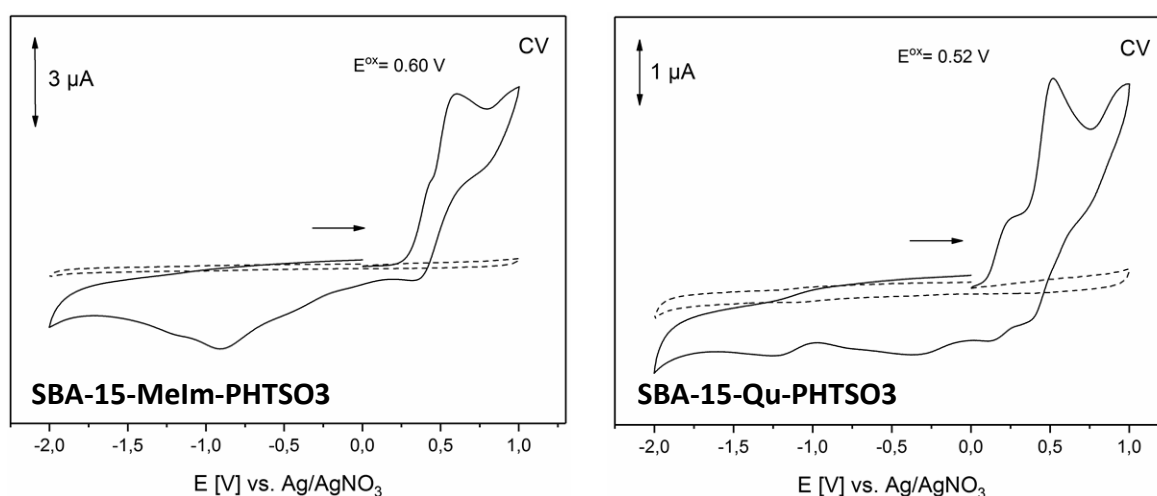


Abb. 136: Cyclovoltammogramm von SBA-15-Melm-PHTSO3 und SBA-15-Qu-PHTSO3 an einer GC-Elektrode gegen Silber/Silbernitrat in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (---).

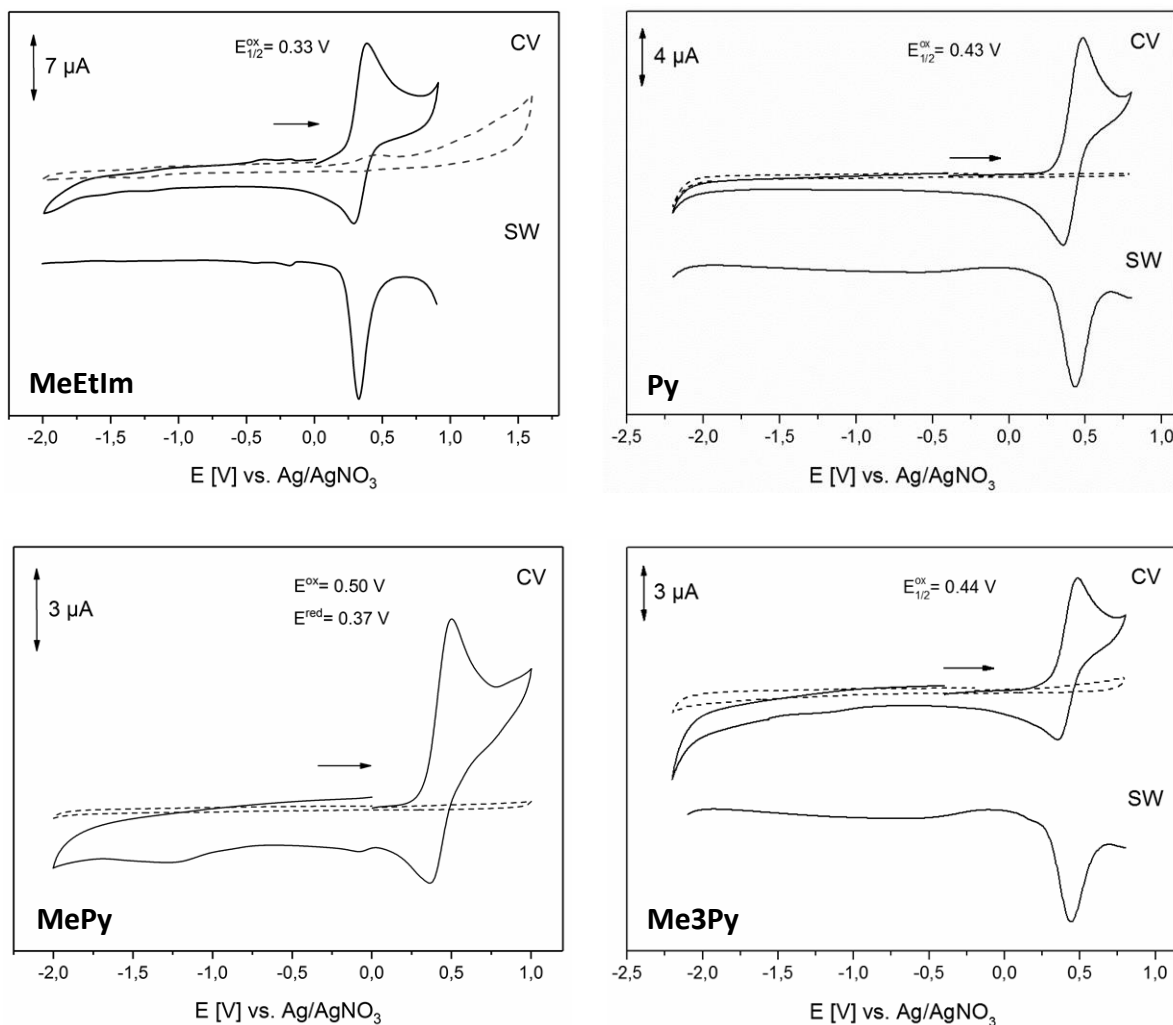


Abb. 137: Cyclovoltammogramm von SBA-15-R-PHTSO₃, R: MeEtIm, Py, MePy, Me3Py an einer GC-Elektrode gegen Silber/Silbernitrat in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (---) und Square-Wave-Voltammetrie (SW).

Die thermogravimetrischen Analysen von **SBA-15-Melm-PHTSO₃** und **SBA-15-Me3Py-PHTSO₃** (Abb. 138) stehen exemplarisch für alle der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien. Es wird bis zu einer Temperatur von 125 °C einen Massenverlust von 3.2 wt% beobachtet, der durch die endotherme Verdampfung von adsorbierten Lösungsmitteln erklärt werden kann. Anschließend folgt, wie bei den iodidhaltigen Materialien, ein komplexer endothermer Massenverlust ab einer Temperatur von 195 °C bis 674 °C für **SBA-15-Melm-PHTSO₃** von 14.9 wt% und bis 685 °C für **SBA-15-Me3Py-PHTSO₃** von 26.2 wt%. Diese Massenverluste entsprechen der Summe der Massenanteile der organischen Kationenreste, des durch den Ionenaustausch eingeführten Phenothiazinylpropansulfonats und der indirekt durch die Titration bestimmten, verbleibenden Iodidionen (Tab. 22). Das Material zeigt eine höhere Iodidbeladung (Tab. 19), als für die Ladungsneutralität mit den organischen Kationen nötig ist. Daher befinden sich auch noch Natriumionen im Material (bei **SBA-15-Melm-**

PHTSO3 0.2 wt% und bei **SBA-15-Me3Py-PHTSO3** von 0.4 wt%). Diese tragen aber nicht zum Massenverlust bei, da die Natriumionen nicht thermisch in eine gasförmige Verbindung überführt werden. Die Iodidbeladung konnte nicht durch eine weitere Behandlung des Materials mit dest. Wasser minimiert werden, da das Material bei der Aufreinigung so lange mit dest. Wasser gewaschen wurde, bis der Iodidnachweis mit Silbernitrat optisch negativ ausfiel. Die Natrium- und Iodidionen konnten möglicherweise aufgrund von Blockierungen der Diffusionswege während der Aufarbeitung nicht aus dem Material gelangen.

Tab. 22: Zusammenfassung der Gewichtsanteile der funktionalisierten Materialien von SBA-15-Melm-PHTSO3 und SBA-15-Me3Py-PHTSO3.

R^+_{Material}	Beladung _{Kation} / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Sigma\text{CHN}_{\text{Kation}}$ / wt%	Beladung _{PHTSO3} / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Sigma\text{CHNSO}_{\text{PHTSO3}}$ / wt%	Beladung _{I-} / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	I^- / wt%
Melm	0.391	4.86	0.260	8.33	0.209	2.66
Me3Py	0.506	8.26	0.479	15.35	0.208	2.64

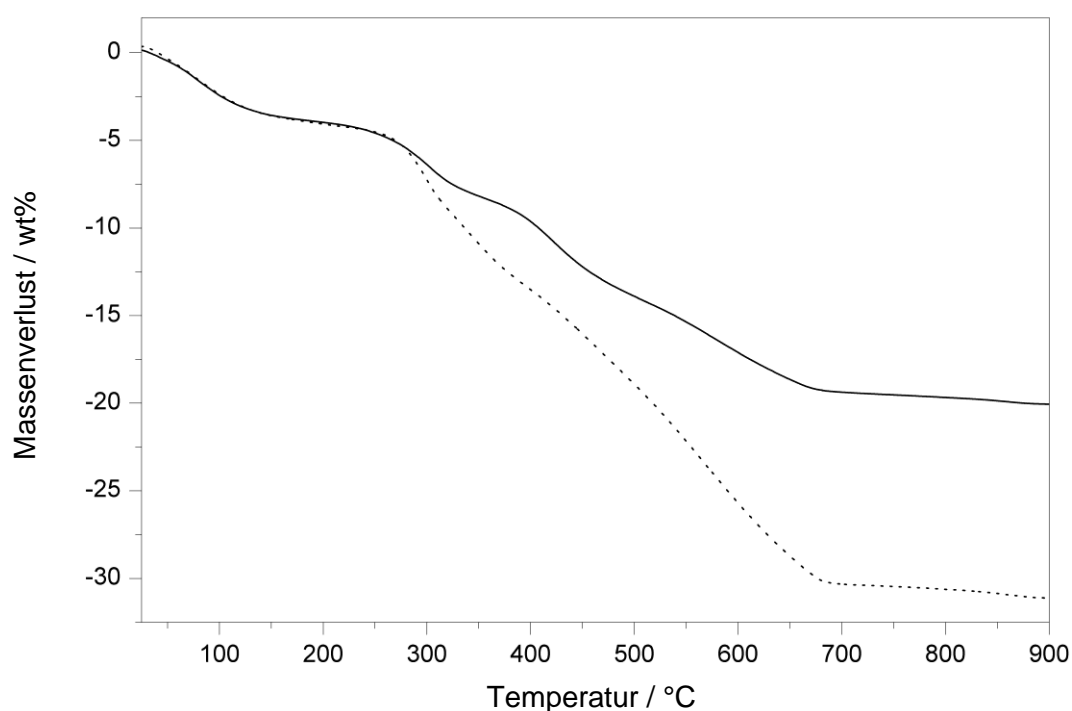
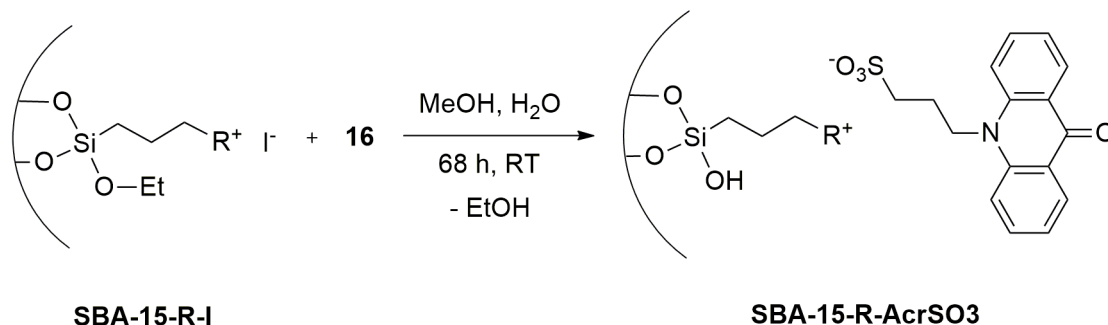


Abb. 138: Thermogravimetrische Analyse von SBA-15-Melm-PHTSO3 (–) und SBA-15-Me3Py-PHTSO3 (---).

3.7.3 Ionenaustausch zu *N*-Acridonylpropansulfonat-funktionalisiertem Material

Mittels Ionenaustausch mit Natrium-*N*-acridonylpropansulfonat (**16**) konnte ebenfalls ein Acridonylrest als funktionelle Gruppe eingeführt werden.



Schema 22: Synthese von acridonylhaltigen Materialien mittels Ionenaustausch (R: Melm, MeEtIm, MePy, Qu).

Das iodidhaltige Material wurde in methanolischer Lösung (Wasser:Methanol = 1:1) suspendiert und zu dieser wurde eine methanolische Lösung von **16** hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 68 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde mit reichlich dest. Wasser gewaschen bis keine Fluoreszenz im Filtrat mehr beobachtet wurde. Das Volumen des Filtrats wurde deutlich minimiert und der Iodidgehalt potentiometrisch bestimmt.

Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **16** und **SBA-15-Qu-I** mit **SBA-15-Qu-AcrSO₃** zeigt, dass der Ionenaustausch zum acridonylhaltigen Material erfolgreich war (Abb. 139).

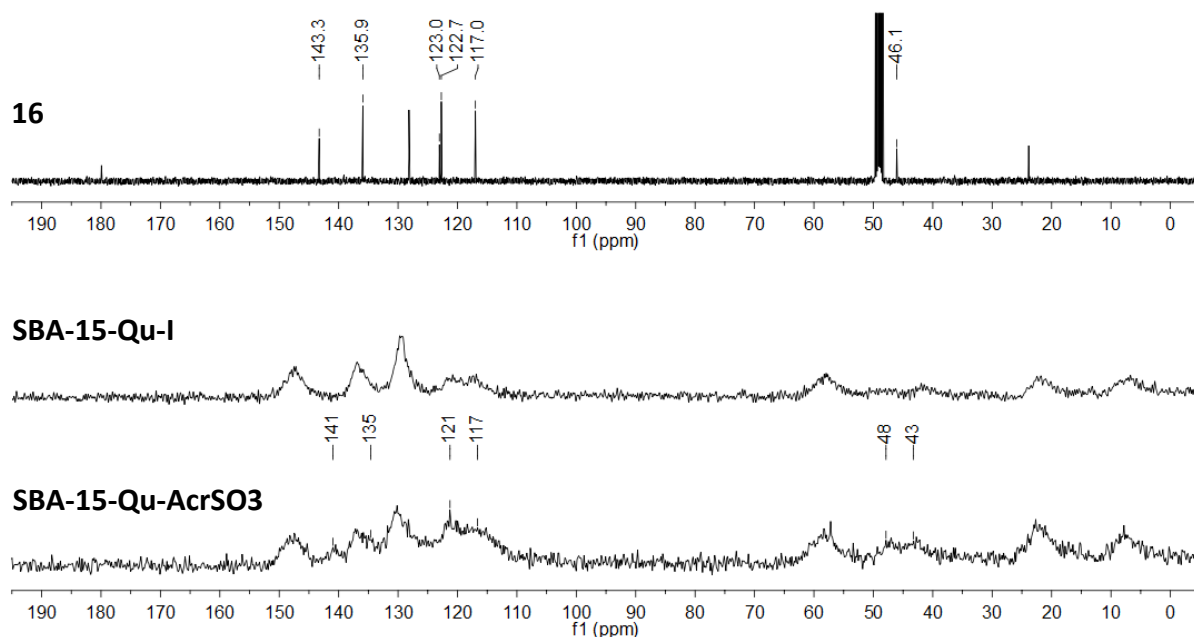


Abb. 139: Vergleich ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** in CD_3OD bei 101 MHz und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15-Qu-I** bei 125 MHz mit dem ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15-Qu-AcrSO₃** bei 125 MHz.

Die markierten Signale des Acridonderivats finden sich ebenfalls im Spektrum des funktionalisierten Materials (**SBA-15-Qu-AcrSO₃**) wieder. Diese sind gut zu erkennen, da sich bei diesen chemischen Verschiebungen keine Signale des zuvor auf dem **SBA-15** kondensierten Benzo[b]pyridiniumderivats befinden. In diesem Spektrum sind die Signale der beiden äußeren Kohlenstoffatome der Propylkette des Acridonpropylsulfonats bei 48 und 43 ppm sichtbar.

Durch die Überlagerung der Kohlenstoffsignale des Acridonylderivats mit den Kohlenstoffsignalen der zuvor auf die Oberfläche kondensierten kationischen organischen Gruppen sind nur einzelne Signale des eingeführten Anions im ¹³C-CP-MAS-Spektren der durch Ionenaustausch funktionalisierten Materialien zu detektieren (Abb. 140). Des Weiteren kommt erschwerend hinzu, dass das Verhältnis von Kationen zu eingeführten Anionen nicht bei allen Materialien bei nahezu 1:1 liegt (Tab. 23). Dadurch spricht im Spektrum von **SBA-15-MePy-AcrSO₃** nur das Signal der äußeren Kohlenstoffatome der Propylkette des eingeführten Acridonylderivats bei 47 ppm für eine erfolgreiche Funktionalisierung.

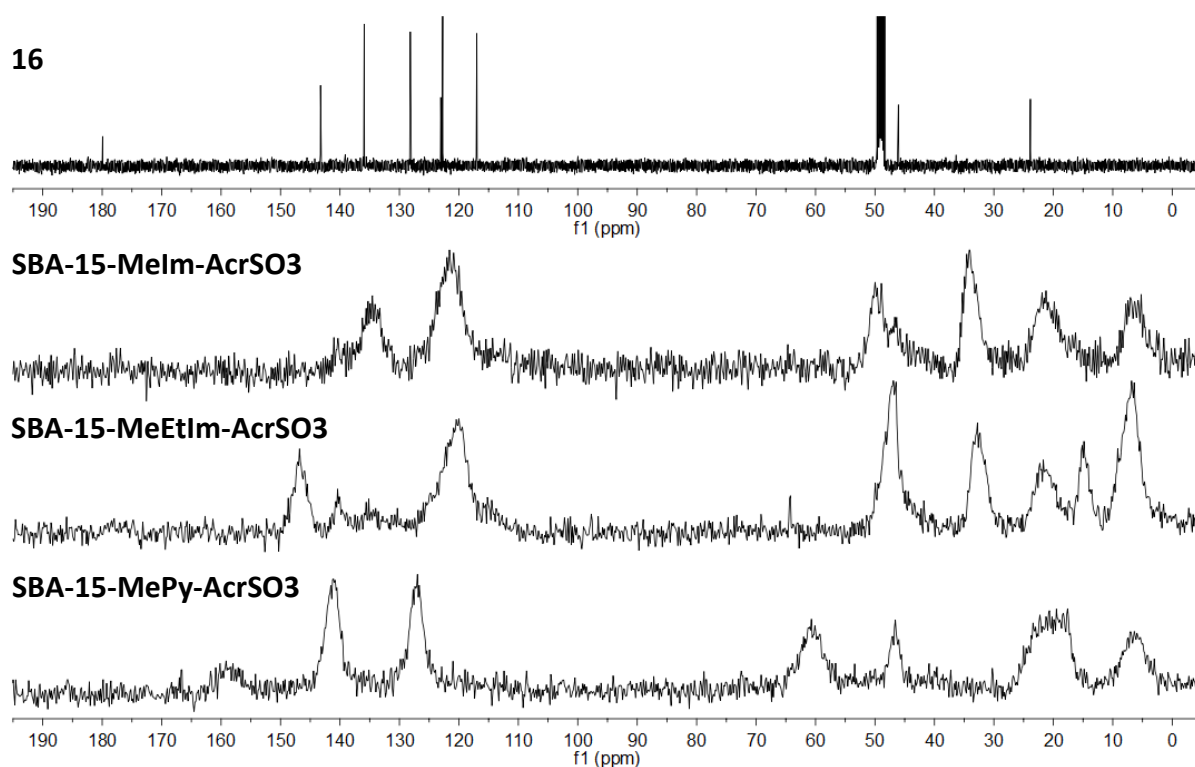


Abb. 140: Vergleich ¹³C-NMR-Spektrum von 16 in CD₃OD bei 101 MHz mit den ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-Melm-AcrSO₃, SBA-15-MeEtlm-AcrSO₃ und SBA-15-MePy-AcrSO₃ bei 125 MHz.

Tab. 23: Beladung der Acridonyl-funktionalisierten Materialien.

R^+ Material	N / %	S / %	Beladung _{Kation} / mmol · g ⁻¹	Beladung _{Anion} / mmol · g ⁻¹	Kation: AcrSO ₃ ⁻	Titration I ⁻ / %
MeIm	1.22	0.90	0.295	0.281	1:0.95	83
MeEtIm	1.25	0.70	0.337	0.218	1:0.64	91
MePy	0.87	0.50	0.465	0.156	1:0.34	69
Qu	0.70	0.67	0.291	0.209	1:0.72	70

Dennoch zeigen alle vier Acridonyl-funktionalisierten Materialien ein Fluoreszenzspektrum (Abb. 141) und es lässt sich Schwefel, der nur durch einen erfolgreichen Ionenaustausch ins Material gelangen konnte, in der Elementaranalyse (Tab. 23) nachweisen. Die Beladung an Kationen hat während der Funktionalisierung und anschließenden Aufarbeitung stark abgenommen. Es befinden sich nur 52 – 67% der ursprünglichen Beladung der kationischen Gruppen auf dem Material. Der Schwefelgehalt der Materialien und die daraus bestimmte Beladung an Acridonylpropansulfonat stehen zunächst im Widerspruch zu den mittels Potentiometrie quantifizierten Iodidmengen (Tab. 23), da die im Filtrat ermittelten Iodidmenge der im Material enthaltenen Anionenmenge entsprechen sollte. Es wurde nahezu bei allen Materialien ein deutlich zu hoher Iodidgehalt im Filtrat bestimmt, dies kann durch den Verlust von funktionalisierten Gruppen erklärt werden.

Das Fluoreszenzspektrum von Natriumacridonylpropansulfonat (**16**) zeigt ein Emissionsmaximum bei 458 nm und eine Schulter bei 485 nm. Die Imidazoliumderivat- und Methylpyridinium-funktionalisierten Materialien weisen ein Emissionsmaximum mit hypsochromer Verschiebung von maximal 8 nm und eine leichte hyperchrome Verschiebung gegenüber **16** auf. **16** hat im Feststoff eine höhere Konzentration an Acridonylpropansulfonat als die funktionalisierten Materialien und so sind intermolekulare Wechselwirkungen möglich, die zur Schwächung der Intensität des Emissionsmaximums führen können. **SBA-15-Qu-AcrSO3** zeigt eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 8 nm mit deutlicher hypochromer Verschiebung gegenüber **16** und ein zusätzliches Emissionsmaximum bei 553 nm. Somit hat dieses Material ein anderes Fluoreszenzverhalten gegenüber den weiteren hier vorgestellten Materialien. Ein vergleichbares Verhalten zeigt ein von *Maegawa et al.* synthetisiertes und untersuchtes Acridonyl-haltiges PMO. Dieses besitzt zusätzlich zu dem

Emissionsmaximum des Präkursors ein weiteres breites, deutlich bathochrom verschobenes Maximum, das dem Excimer zugeordnet wurde.^[129]

Alle hier gezeigten Materialien zeigen eine bathochrome Verschiebung gegenüber *N*-Methyl-acridon ($\lambda_{\text{em}} = 445 \text{ nm}$ in Toluol).^[239] Das von *Hemgesberg et al.* synthetisierte und untersuchte Acridonyl-funktionalisierte MCM-41 weist ein vergleichbares Emissionsmaximum bei 466 nm auf.^[130] Die von *Smith et al.* untersuchten *N*-carboxyalkylierten Acridonderivate zeigen in wässriger Lösung ebenfalls vergleichbare Emissionsmaxima von 426 bis 435 nm mit einer Schulter zwischen 448 und 456 nm.^[136]

Tab. 24: Zusammenfassung der Emissionsmaxima der Festkörper-Fluoreszenzspektren.

R^+ Material	16	Melm	MeEtIm	MePy	Qu
Emissions- maxima / nm	458	451	452	433	467
	485 (Schulter)	—	—	450	553

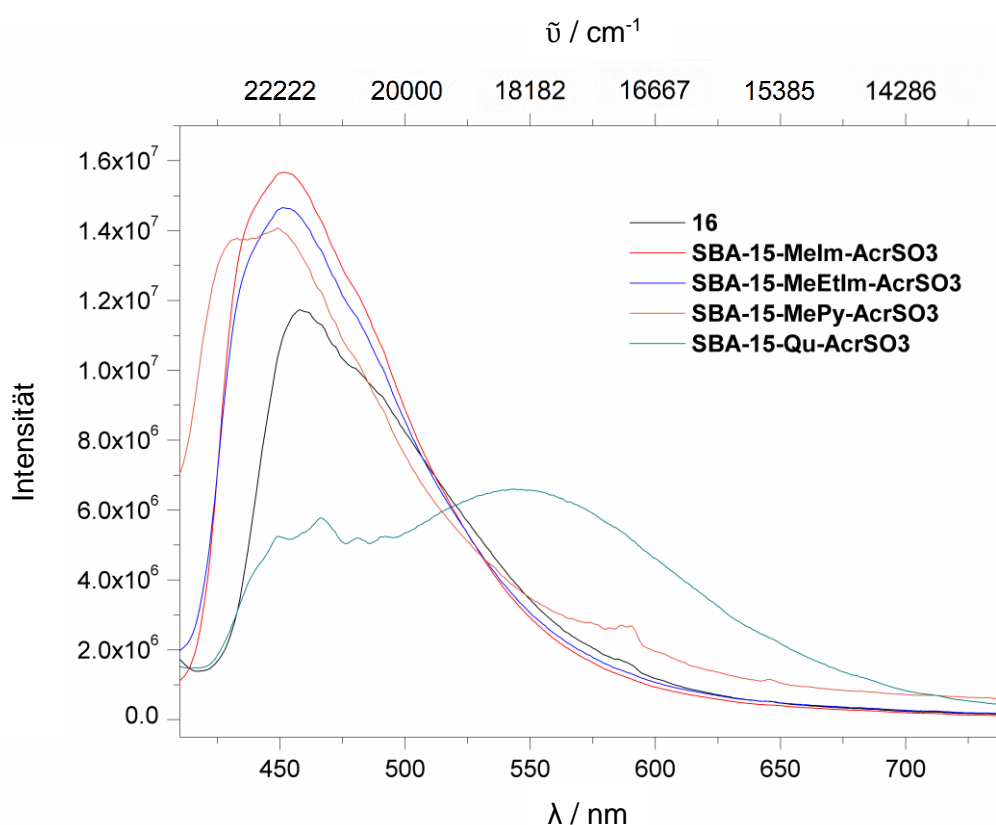


Abb. 141: Festkörper-Fluoreszenzspektren von 16, SBA-15-Melm-AcrSO₃, SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃, SBA-15-MePy-AcrSO₃ und SBA-15-Qu-AcrSO₃.

Die Funktionalisierung erfolgte unter Strukturerhalt der 2D-hexagonalen Struktur. Die erhaltenen Abstände der Gitterebenen (200) und die dazugehörigen Gitterkonstanten (Tab. 25) sind vergleichbar mit denen der kationisch funktionalisierten Materialien (Tab. 14).

Tab. 25: Materialparameter der Acridonyl-funktionalisierten Materialien.

R^+ Material	d_{200} / nm	a_0 / nm
Melm	5.52	12.7
MeEtIm	5.59	12.9
MePy	5.52	12.7
Qu	5.55	12.8

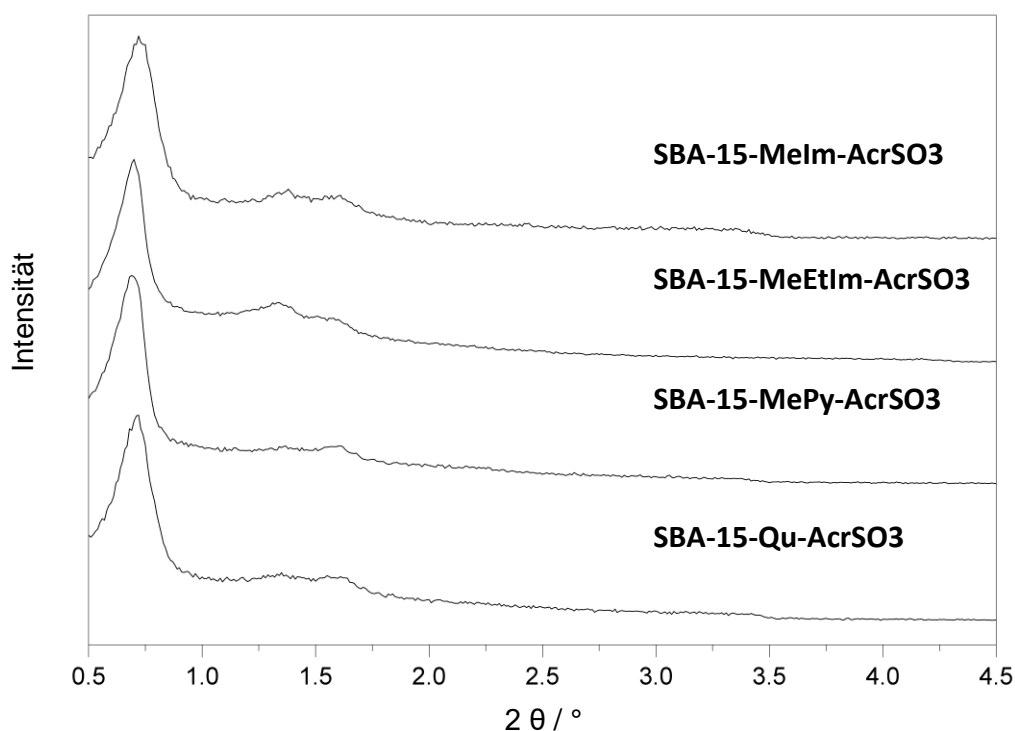


Abb. 142: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15-Melm-AcrSO₃, SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃, SBA-15-MePy-AcrSO₃ und SBA-15-Qu-AcrSO₃.

Die vorgestellten thermogravimetrischen Analysen (Abb. 143) von **SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃** und **SBA-15-Qu-AcrSO₃** stehen exemplarisch für die Acridonyl-funktionalisierten Materialien. Bis zu einer Temperatur von 134 °C wird für **SBA-15-Qu-AcrSO₃** bzw. 150 °C für **SBA-15-Melm-AcrSO₃** jeweils ein Massenverlust von 3.7 wt% beobachtet. Dies kann auf die endotherme Verdampfung der adsorbierten Lösungsmittel zurückgeführt werden. Anschließend zeigen die Materialien einen komplexen endothermen Massenverlust bis zum Ende der Messung bei

900 °C mit einen Massenverlust von 12.9 wt% für **SBA-15-Qu-AcrSO₃** bzw. von 12.2 wt% für **SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃**. Dieser Massenverlust entspricht nahezu der Summe der Massen des organischen Kationenrests, des eingeführten Anions und des für die Ionenneutralität benötigten Iodids. Da sich aus der Elementaranalyse kein 1:1-Verhältnis von Kation zu eingeführtem Anion bei diesen Materialien ergibt, spricht die thermogravimetrische Analyse für ein Verbleiben von Iodidionen im Material (Tab. 26).

Tab. 26: Zusammenfassung der Gewichtsanteile der funktionalisierten Materialien SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃ und SBA-15-Qu-AcrSO₃.

R^+ _{Material}	Beladung _{Kation} / mmol · g ⁻¹	ΣCHN _{Kation} / wt%	Beladung _{AcrSO₃} / mmol · g ⁻¹	ΣCHNSO _{AcrSO₃} / wt%	Beladung _{I⁻} / mmol · g ⁻¹	I^- / wt%
MeEtIm	0.337	5.13	0.218	6.90	0.119	1.5
Qu	0.291	5.39	0.209	6.61	0.082	1.0

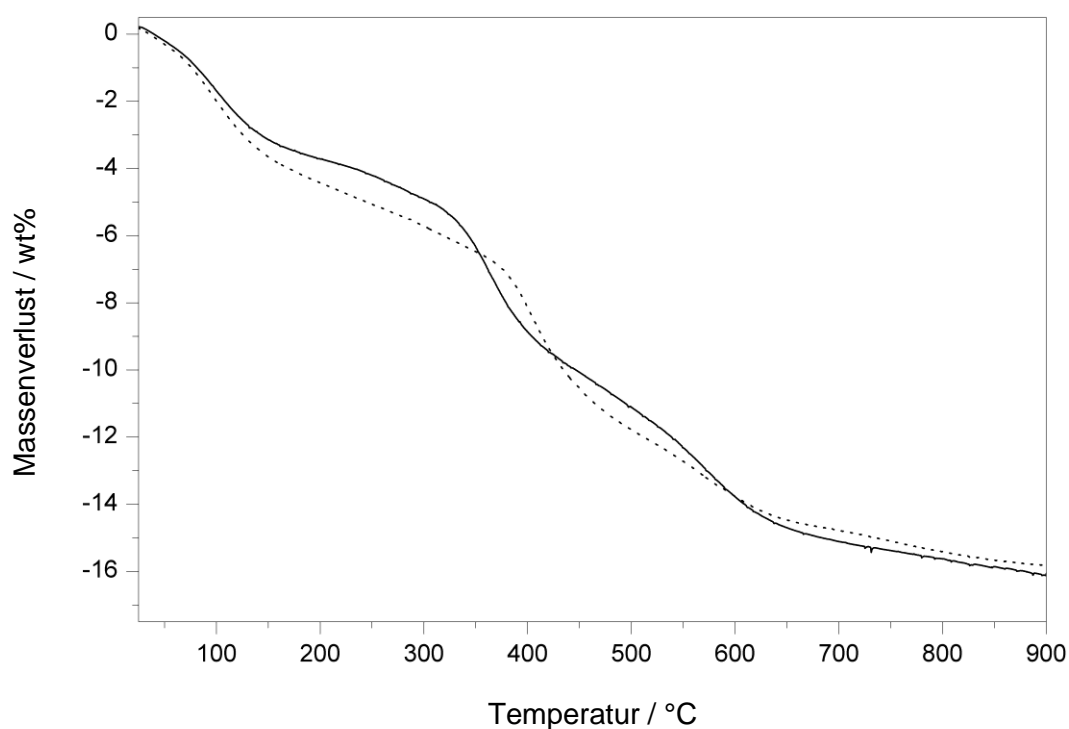
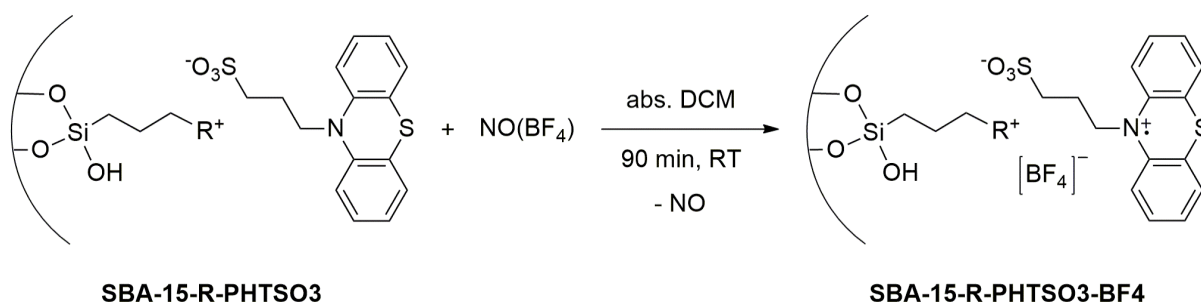


Abb. 143: Thermogravimetrische Analyse von SBA-15-Qu-AcrSO₃ (–) und SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃ (---).

3.8 Oxidation des Phenothiazinbausteins auf den funktionalisierten Materialien

Im Folgenden wurden die Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien mit verschiedenen Oxidationsmitteln zu radikalhaltigen Materialien umgesetzt.

3.8.1 Verwendung von Nitrosyltetrafluoroborat als Oxidationsmittel



Schema 23: Oxidation der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien mit Nitrosyltetrafluoroborat; R: Melm, MeEtIm, Py, MePy, Me3Py, Qu.

Das zu oxidierende Material wurde entgast, in absolutem Dichlormethan suspendiert und ein bzw. zwei Äquivalente Nitrosyltetrafluoroborat wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot, es wurde für 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde filtriert und mit Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Die Waschlösung war meist kräftig gefärbt, was für einen Austrag der Radikalspezies spricht. Es wurden trotzdem verschiedene kräftig gefärbte Materialien, besonders im befeuchteten Zustand erhalten (Beispiele Abb. 144).

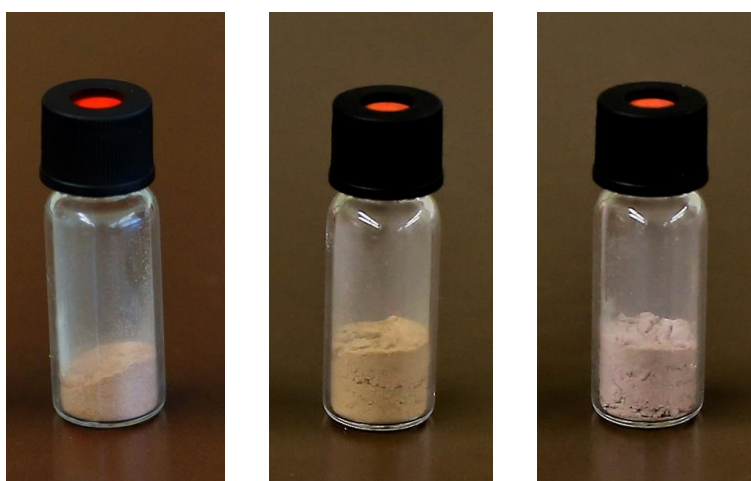


Abb. 144: Bilder von SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4, SBA-15-Py-PHTSO3-BF4 und SBA-15-Me3Py-PHTSO3-BF4 (von links).

In den Silizium-Festkörper-NMR-Spektren unter Verwendung der Kreuzpolarisation konnten keine oder nur schwache Signale detektiert werden (Beispiel Abb. 145 oben), denn durch die

Kreuzpolarisation werden die Signale der wasserstoffatomnahen Siliziumatome besonders verstärkt.^[1] Diese befinden sich an der Materialoberfläche und somit in der näheren Radikalumgebung. Wurden die Materialien ohne Kreuzpolarisation vermessen (Abb. 145 unten, Abb. 147), konnten hauptsächlich die Signale der quartären Siliziumatome detektiert werden, da das innere Material aus diesen Atomen besteht und diese somit nicht unter dem Einfluss der Radikalspezies stehen. Das Signal des Q³-Zweigs zeigt sich meist als Schulter des Q⁴-Zweigs und nicht als separates Signal. Das Signal des Q⁴-Zweigs stellt nun erstmals während der drei Funktionalisierungsschritte das intensivste Signal dar. Das Signal des Q²-Zweiges wird nicht detektiert.

mit Kreuzpolarisation



ohne Kreuzpolarisation

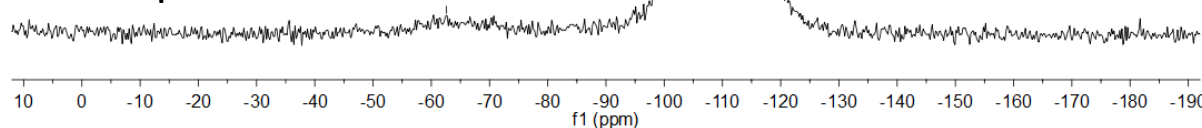
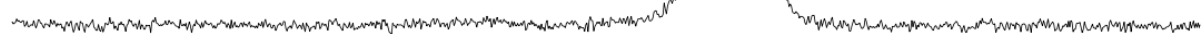


Abb. 145: Vergleich der ²⁹Si-MAS-Spektren von SBA-15-MeEtIm-PHTSO₃-BF₄ mit (oben) und ohne CP (unten) bei 99 MHz.

SBA-15-Melm-PHTSO₃-BF₄



SBA-15-Py-PHTSO₃-BF₄

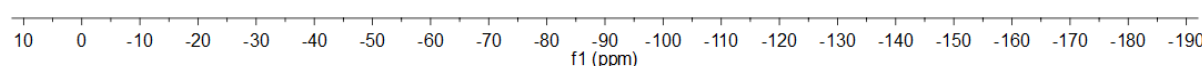
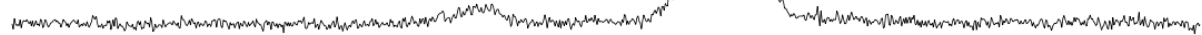


Abb. 146: ²⁹Si-MAS-Spektren von SBA-15-Melm-PHTSO₃-BF₄ und SBA-15-Py-PHTSO₃-BF₄ bei 99 MHz.

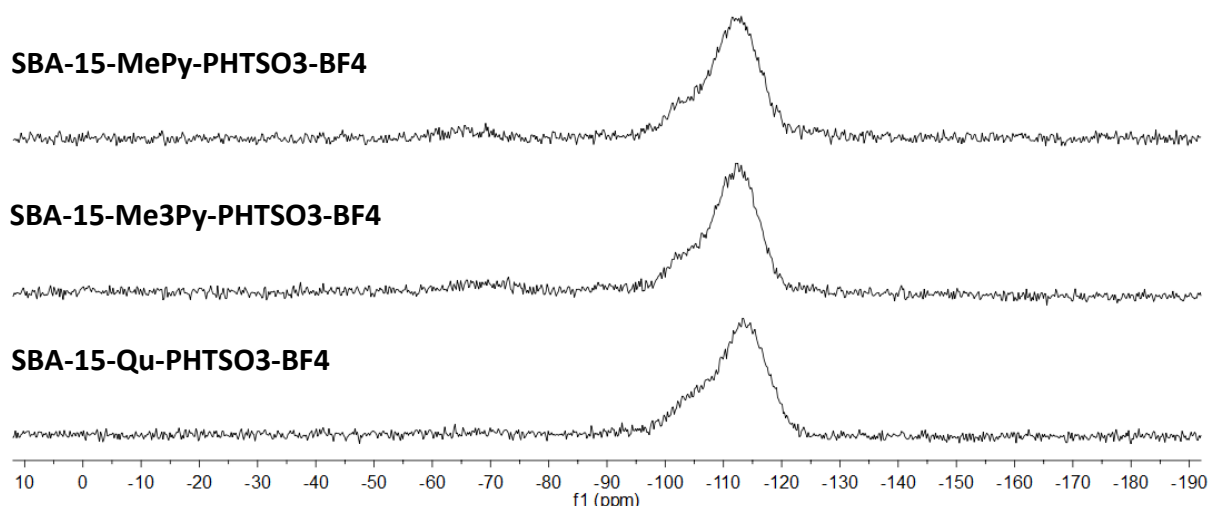


Abb. 147: ^{29}Si -MAS-Spektren von SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4, SBA-15-Me3Py-PHTSO3-BF4 und SBA-15-Qu-PHTSO3-BF4 bei 99 MHz.

Die mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Materialien zeigen als Feststoffe bei 22 °C im ESR-Spektrum (Abb. 148, Abb. 149) alle einen g_{iso} -Wert von 2.007, der dem des isolierten Radikals, *N*-Phenothiazindiylpropansulfonat (**17**) entspricht. Für jedes oxidierte Material wurde eine leicht unterschiedliche Resonanzfrequenz ermittelt, die Signale liegen zwischen 345.6 und 348.5 mT. Die Materialien lassen sich bezüglich der Signalbreite und Feinstruktur in zwei Gruppen einteilen und unterscheiden sich vom isolierten Radikal **17**. Dies kann auf die nicht homogene Radikalumgebung im Material zurückgeführt werden.^[86] **SBA-15-Me3Py-PHTSO3-BF4** und **SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4**, das mit zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat oxidiert wurde, zeigen vergleichbare Signalbreite und Feinstruktur. Die weiteren oxidierten Materialien und **SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4**, mit einem Äquivalent Nitrosyltetrafluoroborat oxidiert, bilden die zweite Gruppe.

Anhand der Festkörper-ESR-Spektren bei Raumtemperatur kann keine quantitative Aussage über die Radikalbeladung getroffen werden.^[240] Eine Schwierigkeit besteht dabei darin, einen für alle oxidierten Materialien geeigneten Parametersatz zu finden.

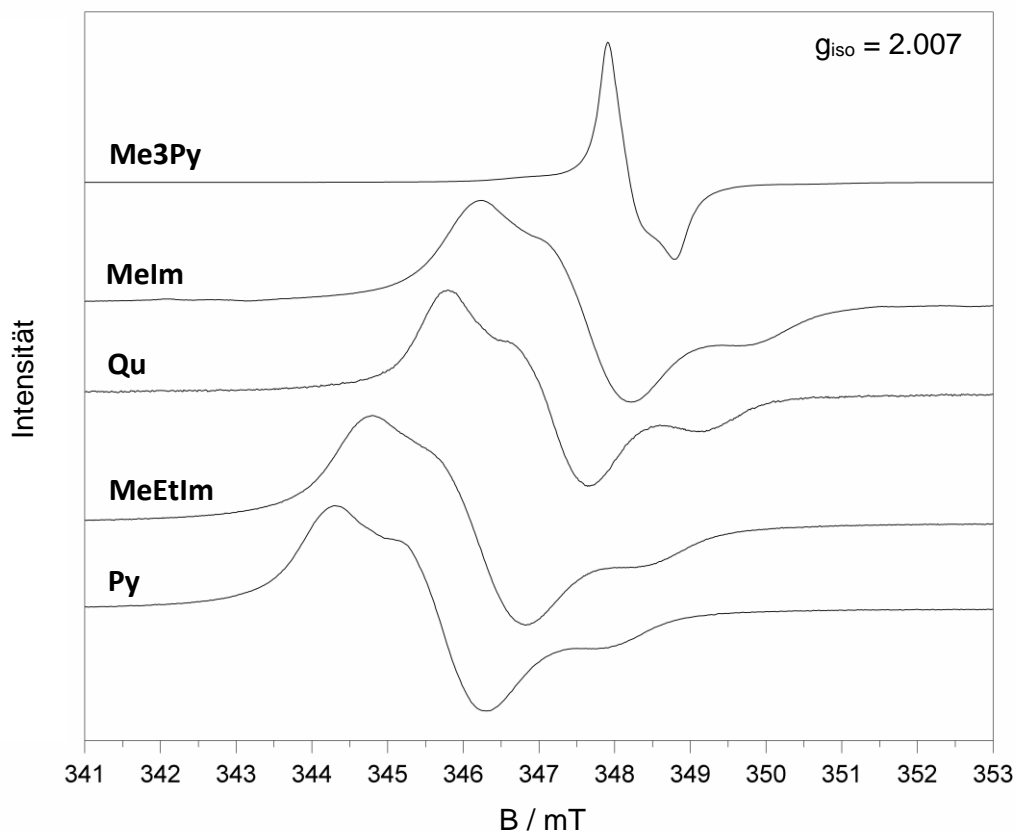


Abb. 148: ESR-Spektren von SBA-15-R-PHTSO₃-BF₄; R: MeIm, MeEtIm, Py, Me3Py, Qu als Feststoffe bei 22 °C.

Durch den Direktvergleich der ESR-Spektren des mit einem und zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten **SBA-15-MePy-PHTSO₃** (Abb. 149) zeigt sich, dass sich durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat die Struktur des Signals deutlich verändert. Das dazugehörige Integral ist 80% größer als das Integral des erhaltenen Signals durch die Oxidation mit einem Äquivalent Nitrosyltetrafluoroborat. Somit zeigt sich, dass durch die Verwendung von stöchiometrischen Mengen des Oxidationsmittels nicht alle Phenothiazinylkationen erreicht werden. Von der Synthese des isolierten Radikals war bekannt, dass nur ein Unterschuss an Nitrosyltetrafluoroborat zur alleinigen Bildung des gewünschten Produkts führt. Dies ist bei der Oxidation der Materialien mit zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat nicht so. Das muss bei der Abwägung der Menge an Nitrosyltetrafluoroborat beachtet werden.

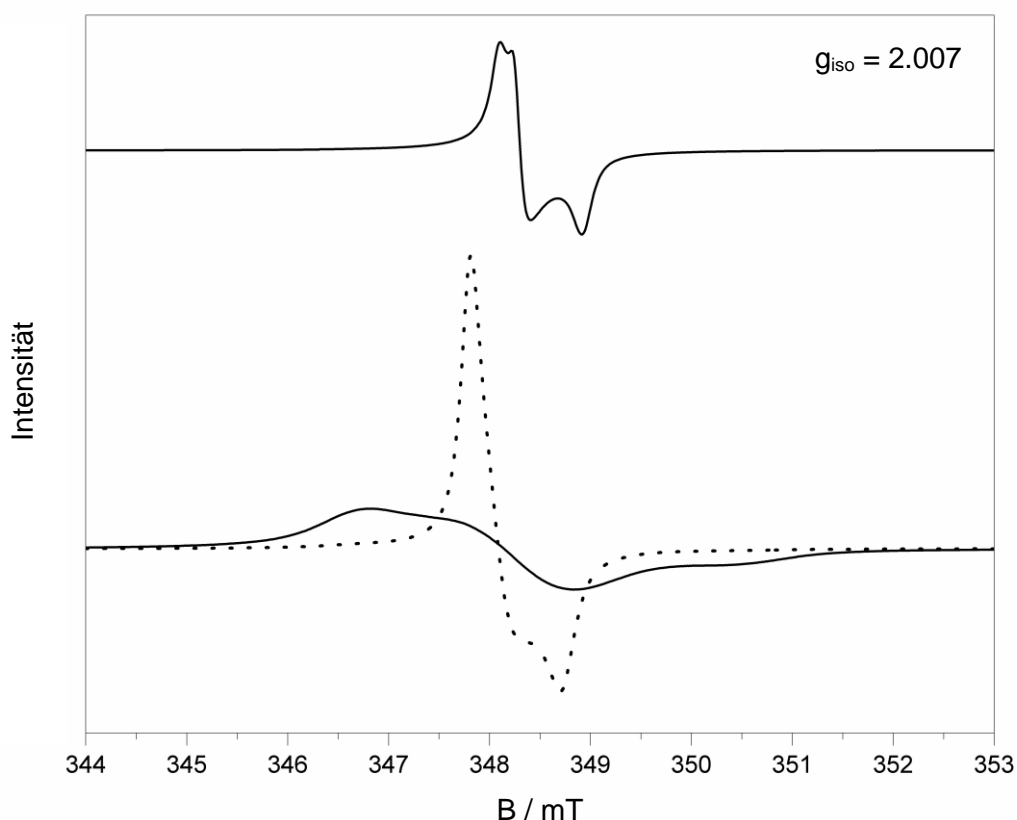


Abb. 149: ESR-Spektrum von 17 (oben) und ESR-Spektren nach der Oxidation von SBA-15-MePy-PHTSO3 unter Verwendung von 1 eq. $\text{NO}(\text{BF}_4)$ (–) und 2 eq. $\text{NO}(\text{BF}_4)$ (···) (unten) als Feststoffe bei 22 °C.

Der Vergleich der Festkörper-UV/Vis-Spektren von **SBA-15-MePy-PHTSO3** mit den dazugehörigen, mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Materialien zeigt, dass die Bandenform zwischen 200 und 450 nm durch die Oxidation komplexer wird und Banden zwischen 450 und 570 nm sowie zwischen 600 und 900 nm hinzukommen. Die beiden letzten Banden sind charakteristisch für das Phenothiazinylradikal^[78,80,82,86,124,202–204] und lassen sich SOMO-SOMO-Übergängen ausgehend vom D_0 -Zustand^[204] bzw. Charge-Transfer-Übergängen^[203] zuordnen. Durch die Verwendung von zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat nimmt die Intensität der Bande zwischen 600 und 900 nm deutlicher als die der Bande zwischen 450 und 570 nm zu. Alle mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Materialien besitzen die Bande zwischen 650 und 900 nm. Die charakteristische Bande mit einem Maximum bei ca. 515 nm ist in fast allen Festkörper-UV/Vis-Spektren der oxidierten Materialien enthalten. Das Festkörper-UV/Vis-Spektrum von **SBA-15-Py-PHTSO3-BF4** unterscheidet sich bis 600 nm von den Spektren der anderen Materialien, denn es zeigt kein Maximum bei ca. 515 nm, sondern eine Schulter bei 511 nm. Es weist primär eine sehr breite komplexe Bande mit einem Maximum von 339 nm auf, die auch in allen anderen Spektren identifiziert werden kann. Dies weist auf weitere oxidierte Phenothiazinylspezies in den Materialien hin.^[124]

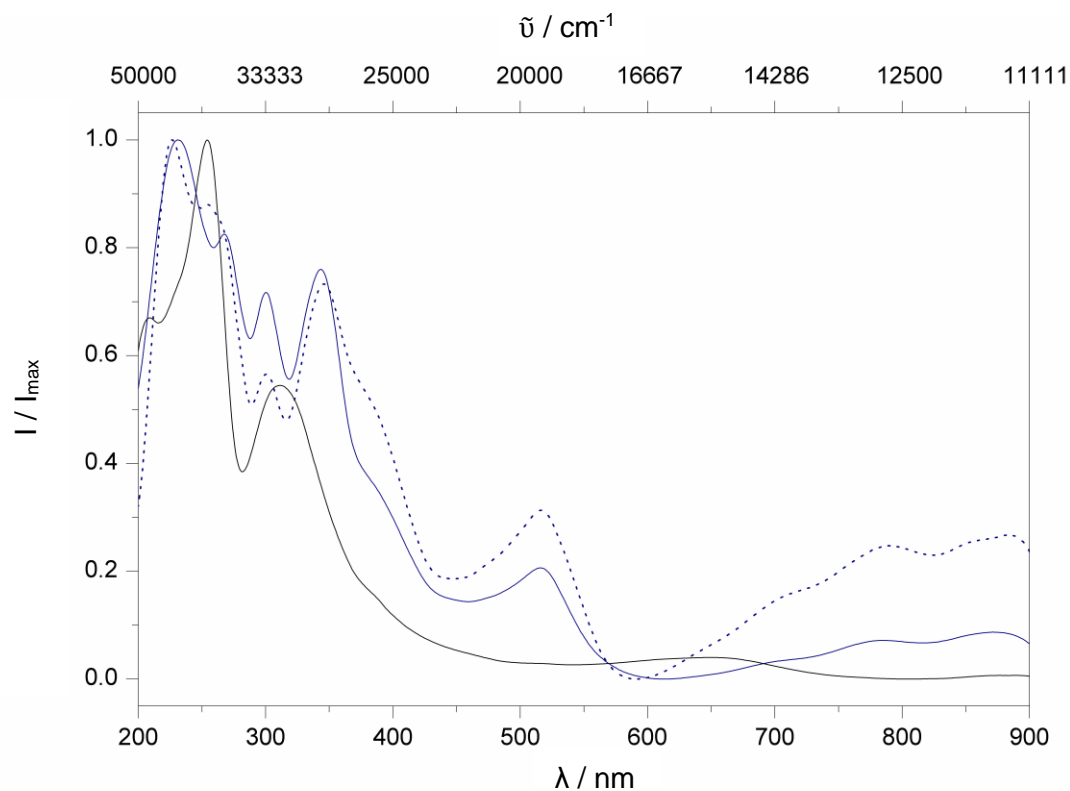


Abb. 150: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von SBA-15-MePy-PHTSO3 (schwarz), SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4 (blau) (Oxidation mit 1 (–) und 2 eq. NO(BF₄) (---)).

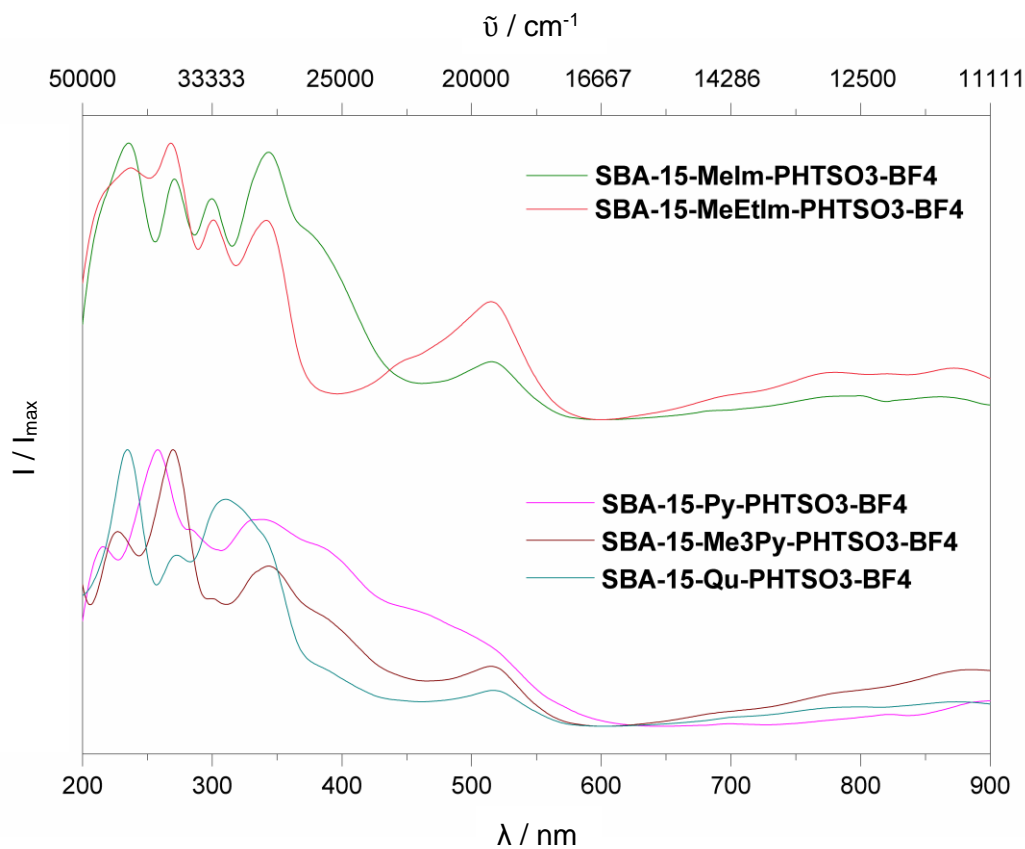


Abb. 151: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von SBA-15-X-PHTSO3-BF4; X: Melm und MeEtlm (oben), Py, Me3Py und Qu (unten).

Tab. 27: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien (S: Schulter).

R ⁺ _{Material}	Melm	MeEtlm	Py	MePy		Me3Py	Qu
				1 eq. NO(BF ₄)	2 eq. NO(BF ₄)		
Absorptions- maxima / nm	862	872	900	871	883	884	885
	–	821	823	–	–	–	–
	790	780	–	785	790	–	780 (S)
	685 (S)	699 (S)	700	701 (S)	699 (S)	–	695 (S)
	515	515	511 (S)	515	516	515	517
	–	499 (S)	455 (S)	–	–	–	–
	377 (S)	–	387 (S)	389 (S)	378 (S)	389 (S)	389 (S)
	343	342	339	343	346	344	349 (S)
	300	301	285 (S)	300	301	299	310
	271	268	258	268	254	270	273
	235	237	216	231	226	227	235

Die Beladung an Phenothiazinderivaten nimmt durch die Oxidation mit Nitrosyltetrafluoroborat, wie durch die Beobachtungen bei der Aufarbeitung anzunehmen, bei **SBA-15-Py-PHTSO3-BF4** und bei **SBA-15-Me3Py-PHTSO3-BF4** mit je rund 31% merklich gegenüber ihren nicht oxidierten Materialien (Tab. 19) ab. Die Beladung an Phenothiazinderivaten nimmt aber bei **SBA-15-Melm-PHTSO3-BF4** um 2% und bei **SBA-15-Qu-PHTSO3-BF4** sogar um 11% im Vergleich zu ihren Vorstufen zu. Dies steht im Einklang mit der Abnahme der dazu gehörigen Kationenbeladung, auch wenn diese bei **SBA-15-Qu-PHTSO3-BF4** um rund 30% abnimmt. Ebenfalls nimmt die Kationenbeladung bei dem mit unterschiedlichen Mengen an Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten **SBA-15-MePy-PHTSO3** um rund 30% ab und die Beladung an

Phenothiazinderivaten bleibt nahezu unverändert (–3% bei Oxidation mit 1 eq NO(BF₄) und +1% bei Oxidation mit 2 eq NO(BF₄)). Generell kann keine Aussage über das Verhältnis von oxidierten und nicht oxidierten Phenothiazinylspezies getroffen werden. Die Kationenbeladung nimmt bei **SBA-15-R-PHTSO3-BF4** mit R: MeEtIm, Py, Me3Py zwischen 10% und 26% zu. Die Beladungszunahmen der Kationen bzw. der Phenothiazinderivate sprechen für einen Siliziumoxidaustrag und einem beginnenden Angriff auf das Silikagerüst. Das Beladungsverhältnis zwischen Kationen und Phenothiazinylderivaten ändert sich, abgesehen von **SBA-15-MeIm-PHTSO3-BF4**, deutlich, denn die Phenothiazindiylspezies ist als zwitterionische Neutralverbindung nicht zwingend an das auf dem Material kondensierte Kation gebunden. Das Oxidationsmittel stellt für die Ladungsneutralität im Material das Tetrafluoroboratanion zur Verfügung.

Tab. 28: Zusammenfassung der Beladung der Phenothiazindiyl-haltigen Materialien.

R ⁺ Material	N / %	S / %	Beladung _{Kation} / mmol · g ⁻¹	Beladung _{PHTSO3} / mmol · g ⁻¹	Kation: PHTSO3
MeIm	1.45	1.70	0.385	0.265	1:0.69
MeEtIm	1.98	2.45	0.515	0.382	1:0.74
Py	1.73	2.54	0.839	0.396	1:0.47
MePy	1 eq. NO(BF ₄)	1.53	0.534	0.558	1:1.04
	2 eq. NO(BF ₄)	1.57	0.544	0.577	1:1.06
Me3Py	1.36	2.12	0.640	0.331	1:0.52
Qu	0.83	1.99	0.282	0.310	1:1.10

Die Pulverröntgendiffraktogramme (Abb. 152) und Stickstoffadsorptions- / -desorptions-Isothermen (Abb. 153) der oxidierten Materialien zeigen, dass die Oxidation unter Erhalt der 2D-hexagonalen Struktur erfolgt. Die erhaltenen Abstände der Gitterebenen (200) und die dazugehörigen Gitterkonstanten (Tab. 29) sind vergleichbar mit denen der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien (Tab. 20). Die Pulverröntgendiffraktogramme der mit einem und zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Methylpyridinium-haltigen Materialien sind vergleichbar und so greift eine größere Menge an Nitrosyltetrafluoroborat nicht merklich das Material an.

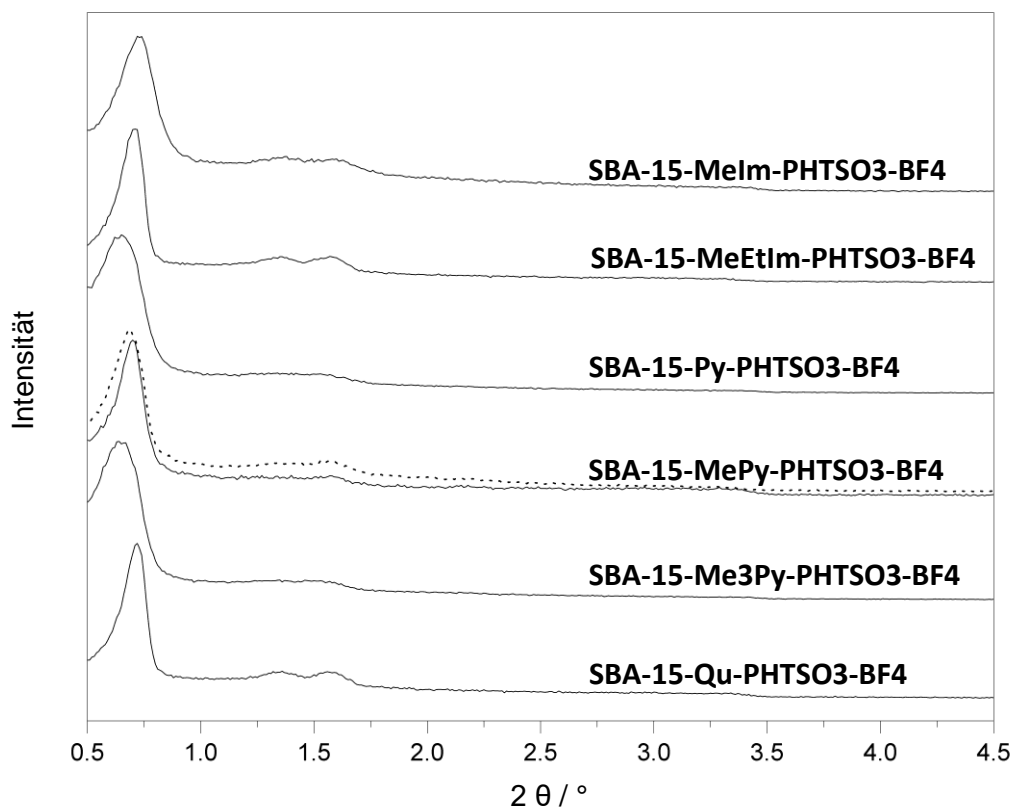


Abb. 152: Pulverröntgendiffraktogramme der mit Nitrosyltetrafluorborat oxidierten Phenothiazinyl-haltigen Materialien, SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4 (Oxidation mit 1 (–) und 2 eq. NO(BF₄) (···)).

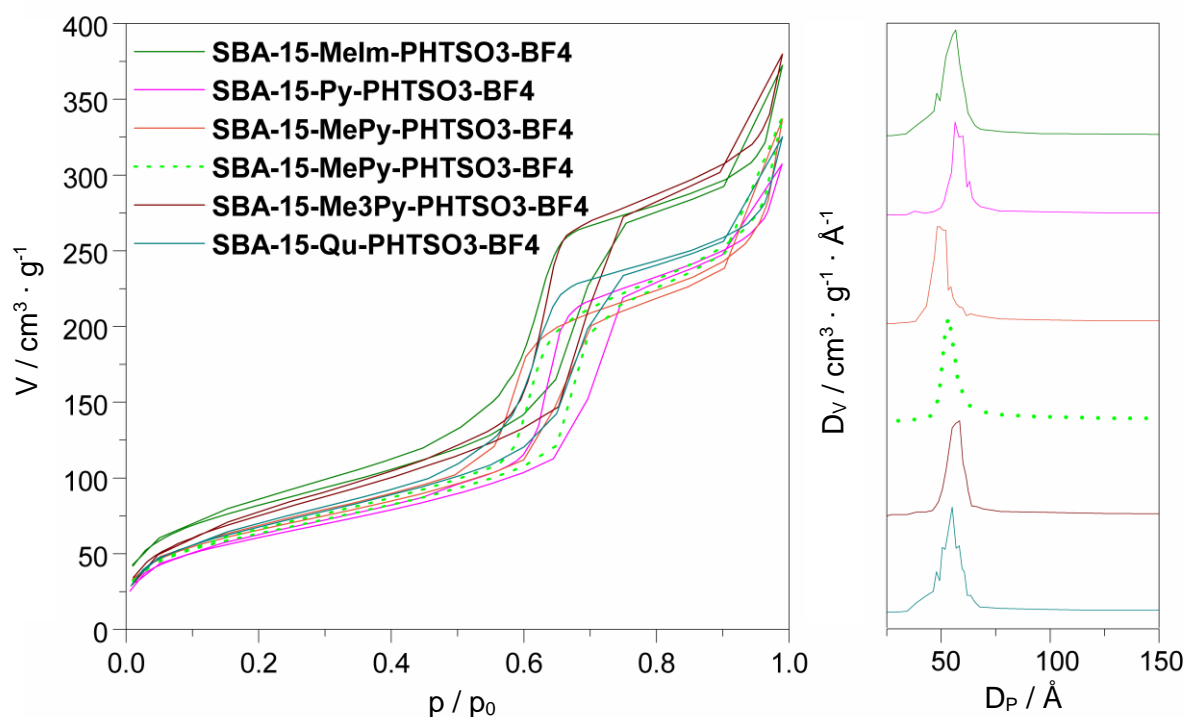


Abb. 153: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen (links) mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen (rechts) nach BJH für ausgewählte mit Nitrosyltetrafluorborat oxidierte Phenothiazinyl-funktionalisierte Materialien, SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4 (Oxidation mit 1 (orange) und 2 eq. NO(BF₄) (grün, ···)).

Fast alle BET-Oberflächen der oxidierten Materialien nehmen minimal (bis 7%) ab und sind so vergleichbar mit denen der Phenothiazinyl-haltigen Materialien (Tab. 20). Nur das Methyl-

pyridinium-haltige Material verliert deutlich an Oberfläche (23%) im Vergleich zu dem dazugehörigen Phenothiazinyl-haltigen Material. Bei dem Trimethylpyridinium-haltigen Material nimmt die Oberfläche um 5% im Vergleich zu der dazugehörigen Vorstufe zu. Da durch die Oxidation die Beladung an Kationen in den meisten Fällen und die Beladung an Phenothiazin-Spezies sogar deutlich abnimmt, kann die Oberflächenabnahme ein Anzeichen für Strukturschädigungen sein. Die Oxidation führt zur Zunahme des mittleren Porendurchmessers um bis zu 21%, somit nimmt die Wandstärke ab. Dies kann gut mit der Abnahme der Beladung erklärt werden.

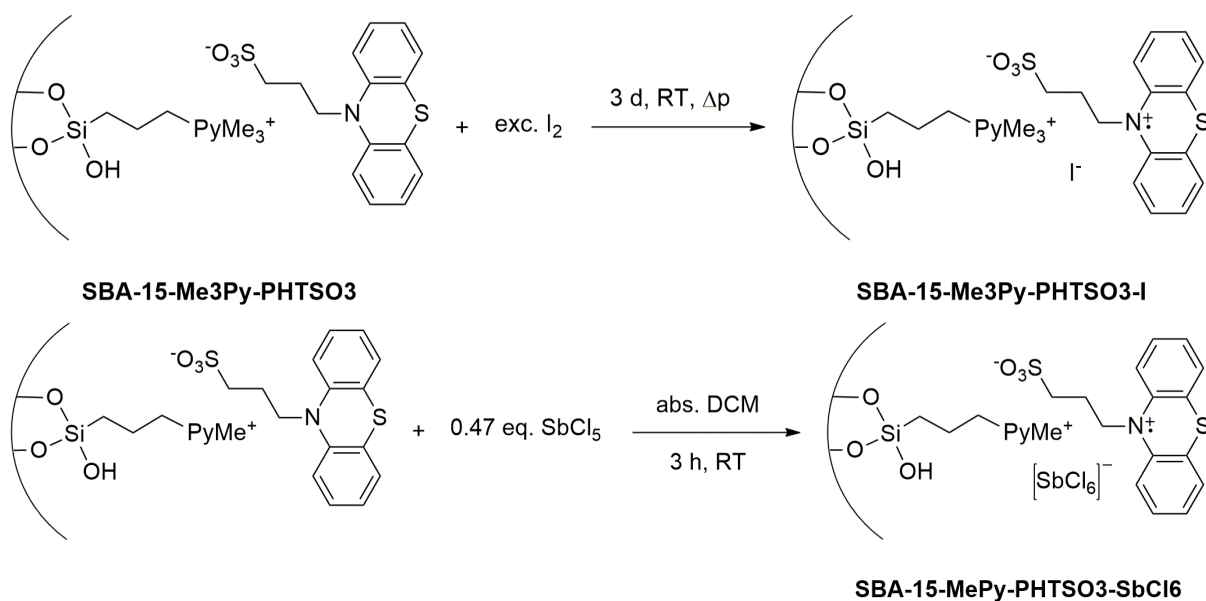
Die Methylpyridinium-haltigen, oxidierten Materialien haben beide nahezu gleiche BET-Oberflächen, aber das mit zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat oxidierte Material zeigt einen 10% größeren mittleren Porendurchmesser und eine 5% kleinere Wandstärke als das mit einem Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat oxidierte Material.

Tab. 29: Zusammenfassung der Materialparameter der Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien.

R^+_{Material}	d_{200} / nm	a_0 / nm	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_P / nm	w_t / nm	
Melm	5.52	12.7	294	0.452	5.66	7.0	
MeEtIm	5.62	13.0	–	–	–	–	
Py	5.62	13.0	220	0.383	5.63	7.4	
MePy	1 eq. NO(BF ₄)	5.55	12.8	238	0.369	4.81	8.0
	2 eq. NO(BF ₄)	5.59	12.9	230	0.384	5.34	7.6
Me3Py	5.69	13.1	281	0.467	5.67	7.4	
Qu	5.55	12.8	249	0.397	5.50	7.3	

3.8.2 Verwendung weiterer Oxidationsmittel (Iod und Antimonpentachlorid)

Zusätzlich zu Nitrosyltetrafluoroborat wurden exemplarisch Iod und Antimonpentachlorid als weitere Oxidationsmittel für die Oxidation der Phenothiazinyl-haltigen Materialien getestet, auch wenn sie sich für die Oxidation des Phenothiazindiylpropansulfonats **17** als ungeeignet erwiesen haben.



Schema 24: Hypothese zur Oxidation der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien mit weiteren Oxidationsmitteln.

SBA-15-Me3Py-PHTSO3 wurde 3 d mit einem reichlichen Überschuß Iod unter leichtem Vakuum bei Raumtemperatur bedampft. Dabei färbte sich der Feststoff braun. Anschließend wurde der Feststoff so lange mit Diethylether gewaschen bis das Filtrat farblos war.

SBA-15-MePy-PHTSO3 wurde in absolutem Dichlormethan suspendiert und mit einer Antimonpentachlorid-Dichlormethanolösung (158 $\mu\text{mol}/\text{ml}$) bei Raumtemperatur oxidiert. Dabei färbte sich die Suspension dunkellila und der filtrierte Feststoff wurde mit absolutem Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Es wurden keine stöchiometrischen Mengen an Antimonpentachlorid verwendet, denn es handelt sich dabei nicht nur um ein starkes Oxidationsmittel, sondern auch um eine starke Lewisäure und ein gutes Chlorierungsmittel.^[241] Außerdem konnte keine Radikalspezies in Lösung isoliert werden, siehe Kap. 3.3.1.

Der Vergleich der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (Abb. 154) der mit Iod bzw. Antimonpentachlorid umgesetzten Materialien mit ihren Phenothiazinyl-haltigen Vorläufern zeigt, dass das Signal-Rausch-Verhältnis zunimmt. Das mit Iod umgesetzte Material zeigt nahezu alle Signale seiner Vorstufe, dies spricht für einen höchstens minimalen Anteil an paramagnetischer

Spezies. Im Gegensatz dazu zeigt das mit Antimonpentachlorid umgesetzte Material keine Signale des Phenothiazinsulfonats und nur schwach die Signale des Kations.

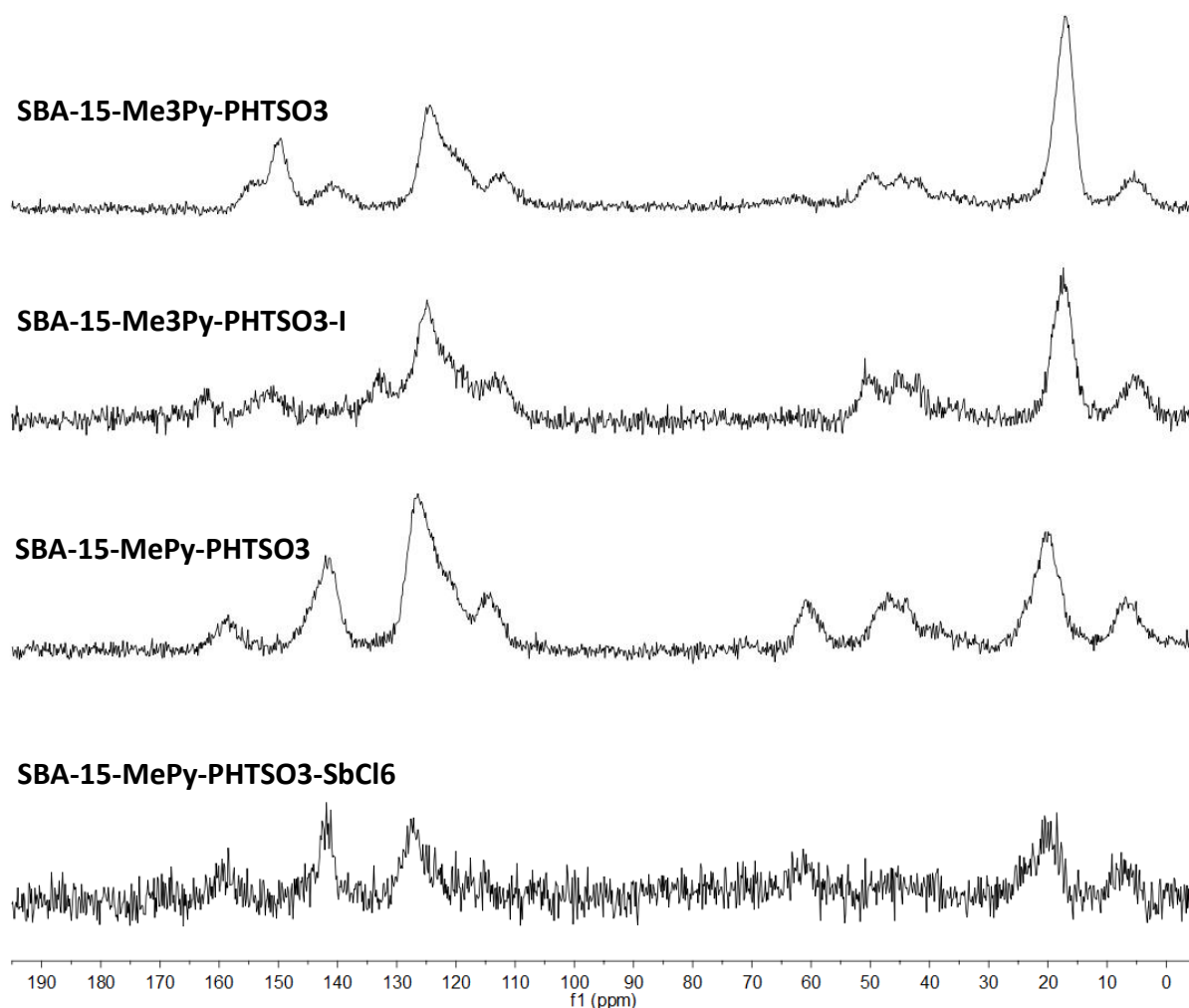
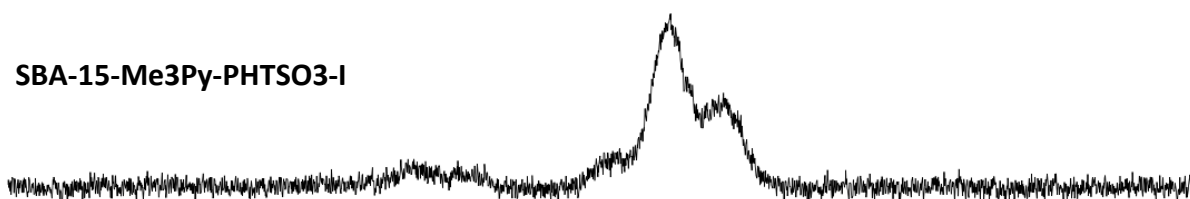


Abb. 154: Vergleich der ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-Me3Py-PHTSO3 mit SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I und SBA-15-MePy-PHTSO3 mit SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6 bei 125 MHz.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren (Abb. 155) spiegeln ebenfalls den geringen Anteil an paramagnetischen Spezies im mit Iod umgesetzten Material wieder, denn das mit Kreuzpolarisation gemessene Spektrum zeigt alle zu erwartenden Signale für ein diamagnetisches, funktionalisiertes Material. Im Gegensatz dazu zeigt das mit Antimonpentachlorid umgesetzte Material keine detektierbaren Signale im mit Kreuzpolarisation gemessenen Spektrum, aber Signale im ohne Kreuzpolarisation gemessenen Spektrum. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei den mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Materialien beobachtet.

SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I



SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6
mit Kreuzpolarisation



SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6
ohne Kreuzpolarisation

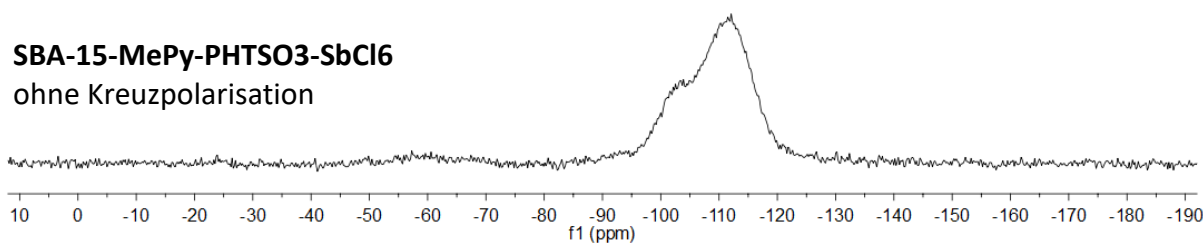


Abb. 155: Vergleich der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I (mit CP) und SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6 (mit und ohne CP) bei 99 MHz.

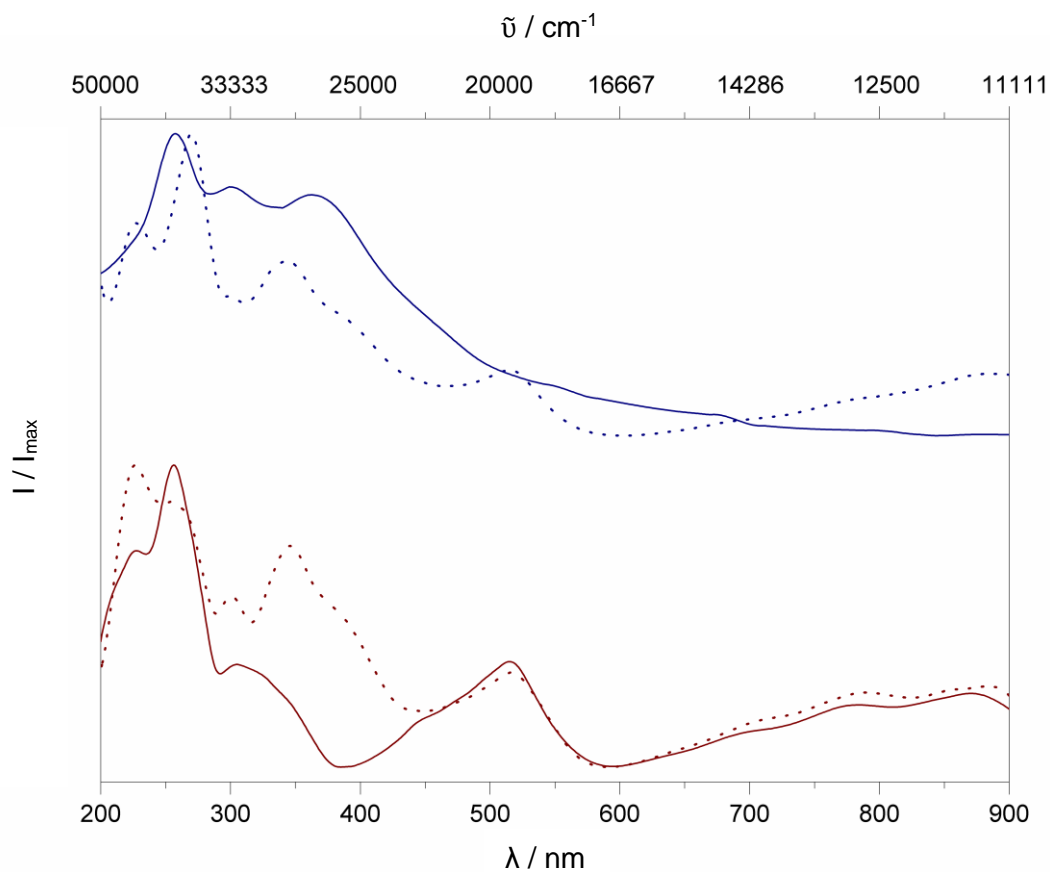


Abb. 156: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-X (blau); X: I (–), BF4 (···) und SBA-15-MePy-PHTSO3-X (rot); X: SbCl6 (–), BF4 (···).

Das Festkörper-UV/Vis-Spektrum des mit Iod umgesetzten Materials (Abb. 156, blau, –) zeigt im Vergleich zu dem Spektrum des entsprechenden mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Materials (Abb. 156, blau, ...) keine charakteristischen Banden zwischen 450 und 900 nm für das Phenothiazindiyl-Radikal. Das Spektrum wird durch eine weitauslaufende Bande mit lokalen Maxima bei 257, 299 und 362 nm geprägt. Das Maximum bei 257 nm findet sich im UV/Vis-Spektrum der direkten Vorstufe und das Maximum bei 362 nm im Spektrum des Trimethylpyridiniumiodid-haltigen Materials wieder (Abb. 134, rot). Das UV/Vis-Spektrum von Triiodidionen in Wasser zeigt zwei Banden mit Maxima bei 288 und 352 nm und somit könnten im mit Iod umgesetzten Material Triiodidionen vorliegen, zumal Iodidionen, die im Material für die Ladungsneutralität vorhanden sind, mit Iod Triiodidionen bilden können.^[242]

Das mit Antimonpentachlorid oxidierte Material zeigt zwischen 450 und 900 nm ein nahezu identisches UV/Vis-Spektrum (Abb. 156, rot, –) wie das entsprechende, mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierte Material (Abb. 156, rot, ...). Es handelt sich dabei um die charakteristischen Banden des Phenothiazindiyl-Radikals.^[78,80,82,86,124,202–204]

Tab. 30: Vergleich der Absorptionsmaxima der Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien nach der Oxidation mit Iod, Antimonpentachlorid und zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat.

X	SBA-15 Me3Py-PHTSO3-X		SBA-15 MePy-PHTSO3-X	
	I	BF4	SbCl6	BF4
Absorptions- maxima / nm	–	884	870	883
	–	–	785	790
	–	–	700 (Schulter)	699 (Schulter)
	–	515	515	516
	–	–	454 (Schulter)	
	–	389 (Schulter)	–	378 (Schulter)
	362	344	–	346
	299	299	305	301
	257	270	256	254
	–	227	228	226

Das ESR-Spektrum von **SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I** (Abb. 157) weist nur ein schwaches Signal mit einem g_{iso} -Wert von 2.007 auf, der dem des freien Radikals **17** entspricht. Die Feinstruktur unterscheidet sich dabei von der des entsprechenden, mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Materials. Das ESR- (Abb. 157) und UV/Vis-Spektrum (Abb. 156) zeigen somit, dass mit der hier verwendeten Synthesemethode **SBA-15-Me3Py-PHTSO3** nicht mit Iod oxidiert werden kann. In der Literatur wurde über die erfolgreiche Oxidation von Phenothiazinen mittels Iod in Lösung berichtet.^[203,243,244]

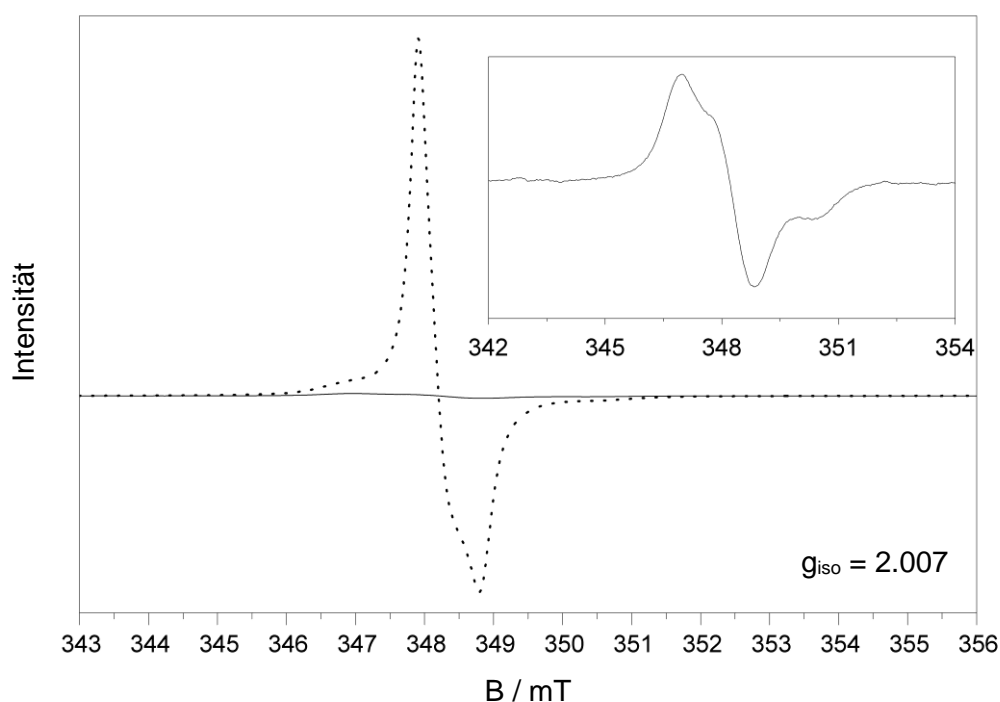


Abb. 157: Vergleich der ESR-Spektren von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I (–) und SBA-15-Me3Py-PHTSO3-BF4 (---) als Feststoff bei 22 °C und Vergrößerung des ESR-Spektrums von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I.

Das ESR-Spektrum von **SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6** zeigt ein unsymmetrisches Signal mit einem g_{iso} -Wert von 2.007. Die Signalstruktur ist ähnlich zu dem entsprechenden Tetrafluoroborat-haltigen Material, aber vergleichbar mit der Struktur des Festkörpersignals des isolierten Radikals.

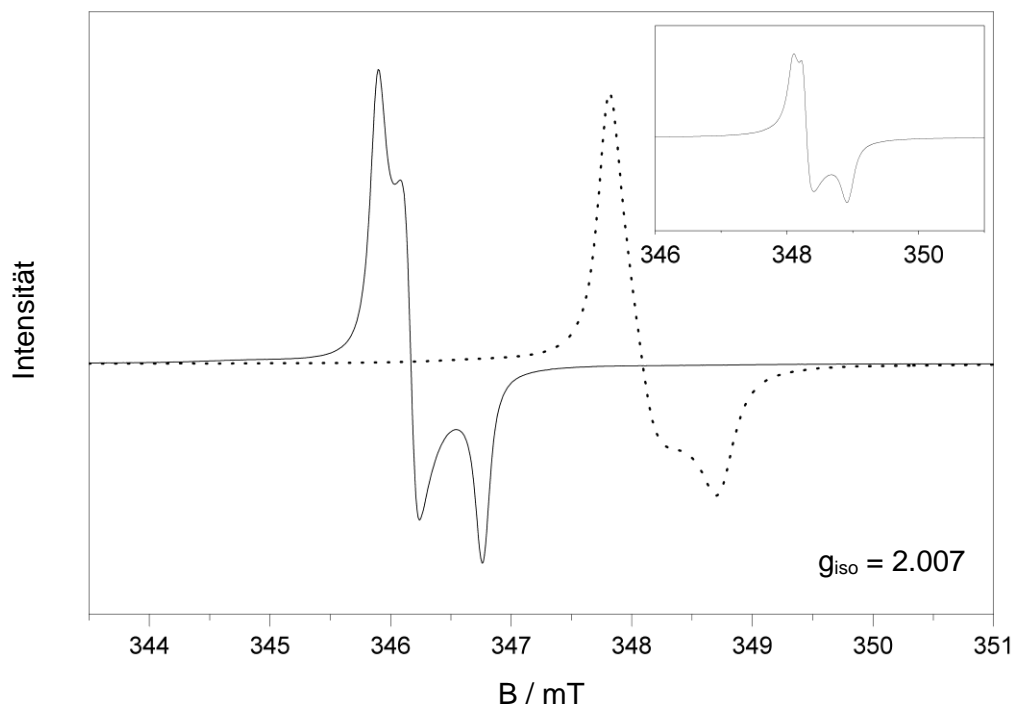


Abb. 158: Vergleich der ESR-Spektren von SBA-15-MePy-PHTSO₃-SbCl₆ (–), SBA-15-MePy-PHTSO₃-BF₄ (···) und 17 (Fenster) als Feststoff bei 22 °C.

Die Beladung mit Kationen nimmt bei dem mit Iod umgesetzten Material gegenüber dem Phenothiazinyl-haltigen Material um 8% ab (Tab. 19) und ist um 16 % geringer als bei dem mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Material (Tab. 28). Die Beladung an Phenothiazinyl-derivaten nimmt bei dem mit Iod umgesetzten Material um 7% gegenüber seiner Vorstufe zu, ist aber um 25% größer als bei dem mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Material. Dies spricht für Defekte im Silikagerüst und Austrag von Siliziumdioxideinheiten bei der Aufarbeitung des Materials, da sonst die Beladung an Phenothiazinyl-derivaten nicht zunehmen kann. Auf dem mit Antimonpentachlorid oxidierten Material nimmt die Beladung der Phenothiazinyl-derivate gegenüber seiner Vorstufe (Tab. 19) um 19% und die Beladung der Kationen um 39% deutlich ab. Die Beladung der Kationen des Antimonhexachlorid-haltigen Materials ist um 8% größer und die Beladung der Phenothiazinyl-derivate um 17% kleiner als diese im Tetrafluoroborat-haltigen Material (Tab. 28). Das Verhältnis zwischen Kationen und Phenothiazinyl-derivaten ist bei den hier vorgestellten Materialien nahezu identisch, obwohl der Radikalcharakter dieser Materialien deutlich verschieden ist (Abb. 157 und Abb. 158).

Tab. 31: Zusammenfassung der Beladung der weiteren Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien.

R^+ Material	Oxidations- mittel	N / %	S / %	Beladung _{Kation} / mmol · g ⁻¹	Beladung _{PHTSO3} / mmol · g ⁻¹	Kation: PHTSO3
Me3Py	I ₂	1.39	2.84	0.549	0.443	1:0.81
MePy	SbCl ₅	1.49	3.11	0.579	0.485	1:0.84

Die Pulverröntgendiffraktogramme der mit Iod bzw. Antimonpentachlorid oxidierten Materialien (Abb. 159) zeigen durch den nicht mehr detektierbaren Reflex der Gitterebene (110), dass die 2D-hexagonale Struktur deutlich angegriffen ist.^[226] Die Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen dieser oxidierten Materialien (Abb. 160) zeigen jedoch die für mesoporöse Materialien charakteristische Typ IV-Isothermen mit einer H₁-Hysterese zwischen 0.50 und 0.70 p/p₀.^[232] Somit ist die Struktur nicht so stark geschädigt, wie die Pulverröntgendiffraktogramme (Abb. 159) vermuten lassen. Die BET-Oberflächen dieser Materialien sind etwas kleiner (12%), aber die weiteren Strukturparameter sind vergleichbar mit denen der dazugehörigen Vorstufen (Tab. 20).

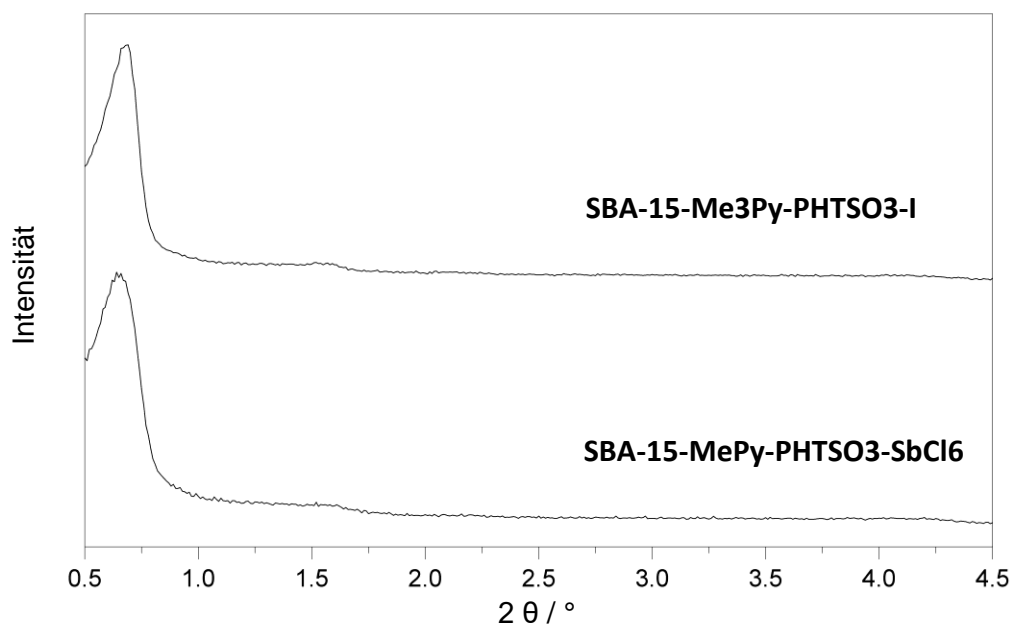


Abb. 159: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I und SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6.

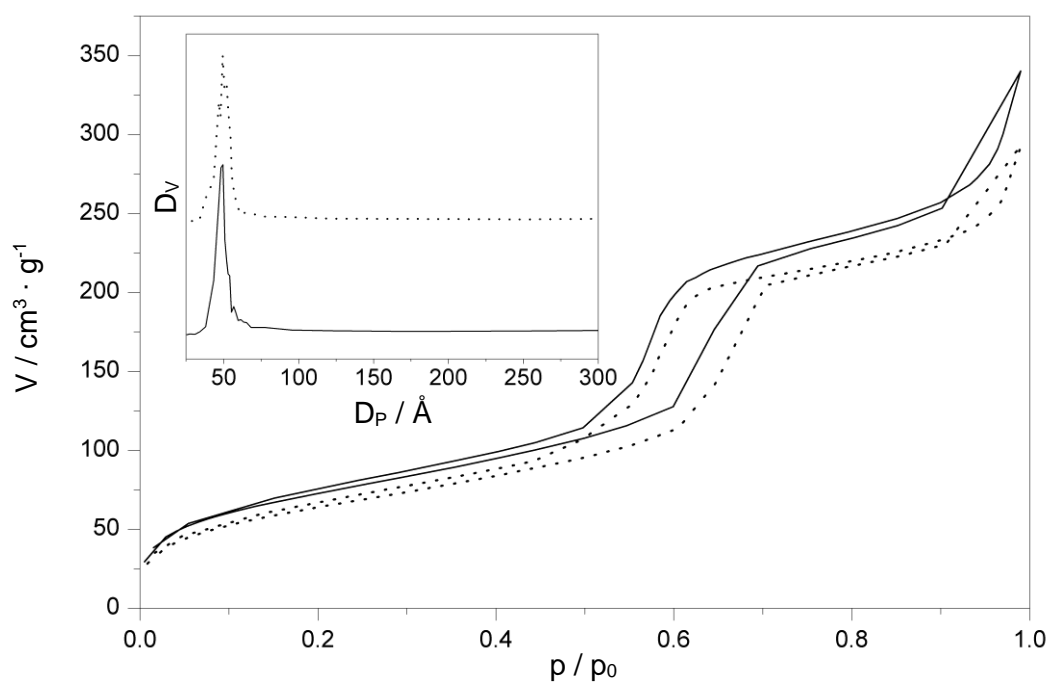


Abb. 160: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen nach BJH von SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl₆ (–) und SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I (···).

Tab. 32: Zusammenfassung der Materialparameter der mit weiteren Oxidationsmittel oxidierten Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien.

R^+ Material	Oxidations- mittel	d_{200} / nm	a_0 / nm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_P / nm	w_t / nm
Me3Py	I ₂	5.67	13.1	234	0.357	4.93	8.2
MePy	SbCl ₅	5.52	12.7	265	0.392	4.82	7.9

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden für die kationische Funktionalisierung des mesoporösen Kieselgels SBA-15 vier Trimethoxysilylpropylpyridiniumiodid-Derivate ausgehend von 3-Iodpropyltrimethoxysilan mittels nukleophiler Substitution in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Abb. 161). Des Weiteren wurden drei Triethoxysilylpropylimidazolium-Derivate und Triethoxysilylpropylimidazol ausgehend von 3-Chlorpropyltriethoxysilan in mehrstufigen Synthesen in mäßigen Ausbeuten synthetisiert und charakterisiert (Abb. 161).

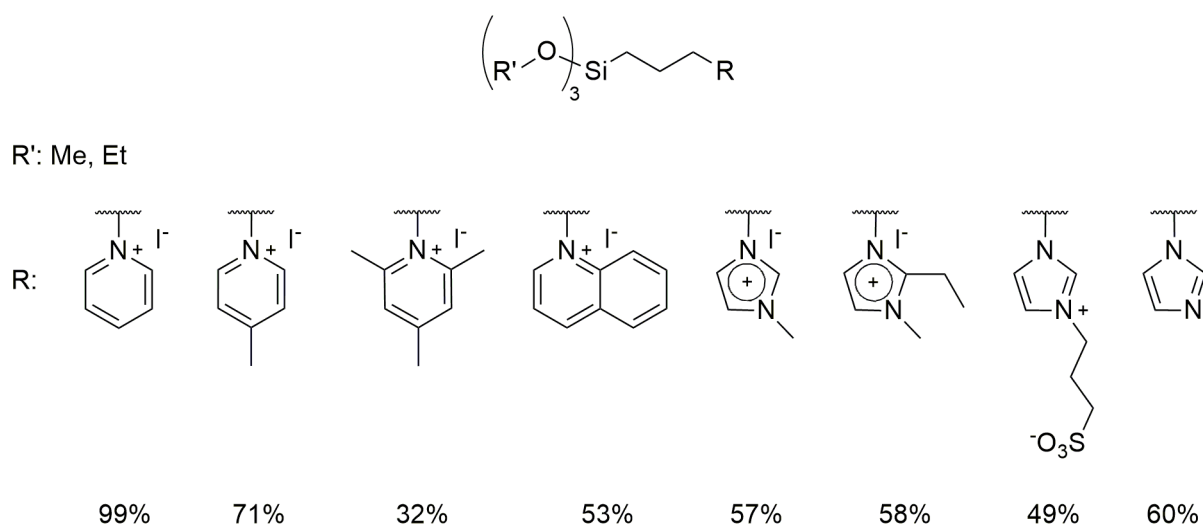


Abb. 161: Übersicht der für die kationische Funktionalisierung der Materialoberfläche synthetisierten Alkoxysilane.

Diese funktionalisierten Alkoxysilane wurden jeweils auf die zuvor synthetisierte mesoporöse Materialoberfläche kondensiert. Dabei wurde in den NMR-Festkörperspektren deutlich, dass die Trimethoxysilane besser auf die Oberfläche kondensieren als die Triethoxysilane. Die Beladung an funktionellen Gruppen und weitere charakteristische Materialparameter sind unabhängig davon, ob kalziniertes oder extrahiertes mesoporöses Material verwendet wurde. Es wurden Beladungen zwischen 0.46 und 0.87 mmol/g und BET-Oberflächen zwischen 274 und 579 m²/g erhalten. Das zwitterionische Imidazoliumderivat wurde aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und seiner Hydrolyseempfindlichkeit zusätzlich in der Materialsynthese mittels Cokondensation getestet. Dabei wurde eine ähnliche Beladung von 1.03 mmol/g, aber größere Materialparameter (BET-Oberfläche, mittlerer Porenradius) als bei dem durch Grafting funktionalisierten Material erhalten, wobei ebenfalls die 2D-hexagonalen Struktur ausgebildet wurde.

Für den Ionenaustausch der Iodidanionen wurden *N*-Phenothiazinylpropansulfonat und *N*-Acridonylpropansulfonat durch die Alkylierung am Stickstoffatom unter Ringöffnung von Propan-1,3-sulton synthetisiert, charakterisiert und kristallisiert. Die so erhaltenen Natrium-salze wurden im Ionenaustausch eingesetzt. Der Ionenaustausch wurde über den mittels Elementaranalyse bestimmten Schwefelgehalt quantifiziert. Das Verhältnis zwischen kondensierten Kationen und Phenothiazinylpropansulfonat liegt zwischen 1:0.66 und 1:0.95 und bei *N*-Acridonylpropansulfonat zwischen 1:0.35 und 1:0.95. Die Materialparameter sind vergleichbar mit dem Iodid-haltigen Material. Die Festkörper-UV/Vis-Spektren der Phenothiazinyl-haltigen Materialien zeigen hypochrome Bandenverschiebungen im Vergleich zu den Iodid-haltigen Materialien. Die Acridonyl-funktionalisierten Materialien zeigen Festkörper-Emissionspektren mit minimaler hypochromer und hyperchromer Bandenverschiebung im Vergleich zu Natriumacridonylpropansulfonat. Dabei zeigt das Benzopyridinium-haltige Material ein anderes Emissionsverhalten mit bathochromer und deutlicher hyperchromer Bandenverschiebung. In weiteren Arbeiten sollten die Fluoreszenzeigenschaften, wie z. B. die Fluoreszenzquantenausbeute der erhaltenen Materialien, weiterführend untersucht werden.

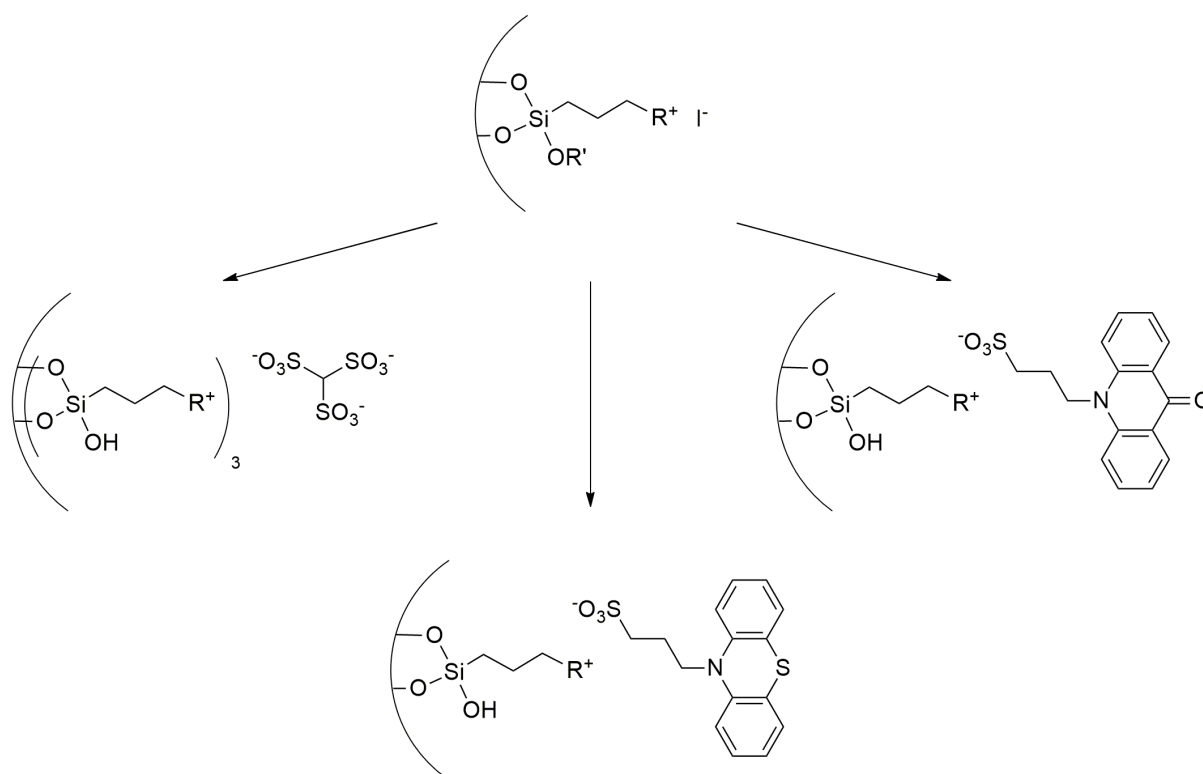


Abb. 162: Ionenaustausch auf dem mesoporösen Material zur Immobilisierung verschiedener Sulfonate.

Der Ionenaustausch zum Methantrisulfonat-funktionalisierten Material erfolgte ausgehend von Methantrisulfonsäure unter Erhalt der 2D-hexagonalen Struktur des mesoporösen

Kieselgels. Das durch die Elementaranalyse ermittelte Kationen-Anionen-Verhältnis von 3:1 zeigt, dass die eingesetzte Methantrisulfonsäure vollständig deprotoniert wurde, deshalb konnte das Material nicht in der Säurekatalyse eingesetzt werden. Die Methantrisulfonsäure konnte das Imidazol-funktionalisierte Material vollständig protonieren.

Die Phenothiazinyl-haltigen Materialien konnten mit Nitrosyltetrafluoroborat und das Methylpyridinium-haltige Material exemplarisch mit Antimonpentachlorid oxidiert werden. Die oxidierten Materialien zeigen ein intensives ESR-Signal mit einem g_{iso} -Wert von 2.007 und intensive Banden der Radikalspezies im UV/Vis-Spektrum. Die Stickstoffadsorptions-/desorptions-Isotherme und besonders bei der Oxidation mit Antimonpentachlorid das Pulverröntgendiffraktogramm zeigen, dass durch die Oxidation das Silikagerüst angegriffen wurde aber die mesoporöse Struktur erhalten blieb.

Bei der Aufarbeitung der Materialien wurde ein Austrag des Radikals anhand deutlich gefärbter Filtrate beobachtet. Die Abnahme an Phenothiazineinheiten spiegelt sich ebenfalls in der Elementaranalyse der Materialien wider, besonders bei **SBA-15-R-PHTSO3-BF4**, R: Py, Me3Py. Es wurden bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat ein intensiveres Signal im ESR-Spektrum und intensivere Banden im UV/Vis-Spektrum für die Radikalspezies im Vergleich zur Verwendung von einem Äquivalent erhalten, aber die Materialien zeigen ähnliche Kationen- und Radikal-Beladungen und BET-Oberflächen. Die Umsetzung mit Iod führte nicht zu einem radikalhaltigen Material.

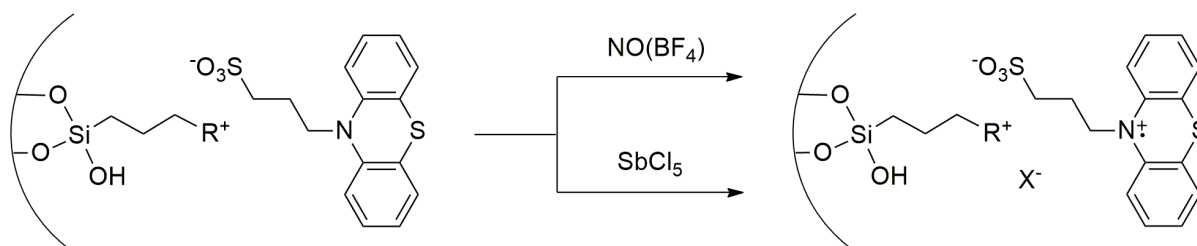


Abb. 163: Oxidation des Phenothiazin-haltigen Materials mit Nitrosyltetrafluoroborat und Antimonpentachlorid möglich.

Es sollte in weiterführenden Arbeiten die elektrische Leitfähigkeit der Materialien ermittelt werden, um zu testen, ob eine Mobilität der Radikalspezies im Material gegeben ist.

Um ein besseres Verständnis für die oxidierten Materialien zu erlangen, wurden die Ein- und Mehrelektronen-Oxidation des *N*-Phenothiazinylpropansulfonats untersucht. Mit einem Überschuss wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung konnten die diamagnetischen Spezies mit

S(IV) und S(VI) synthetisiert und charakterisiert werden. Das Natriumdioxophenothiazinyl-Derivat konnte zusätzlich kristallisiert werden.

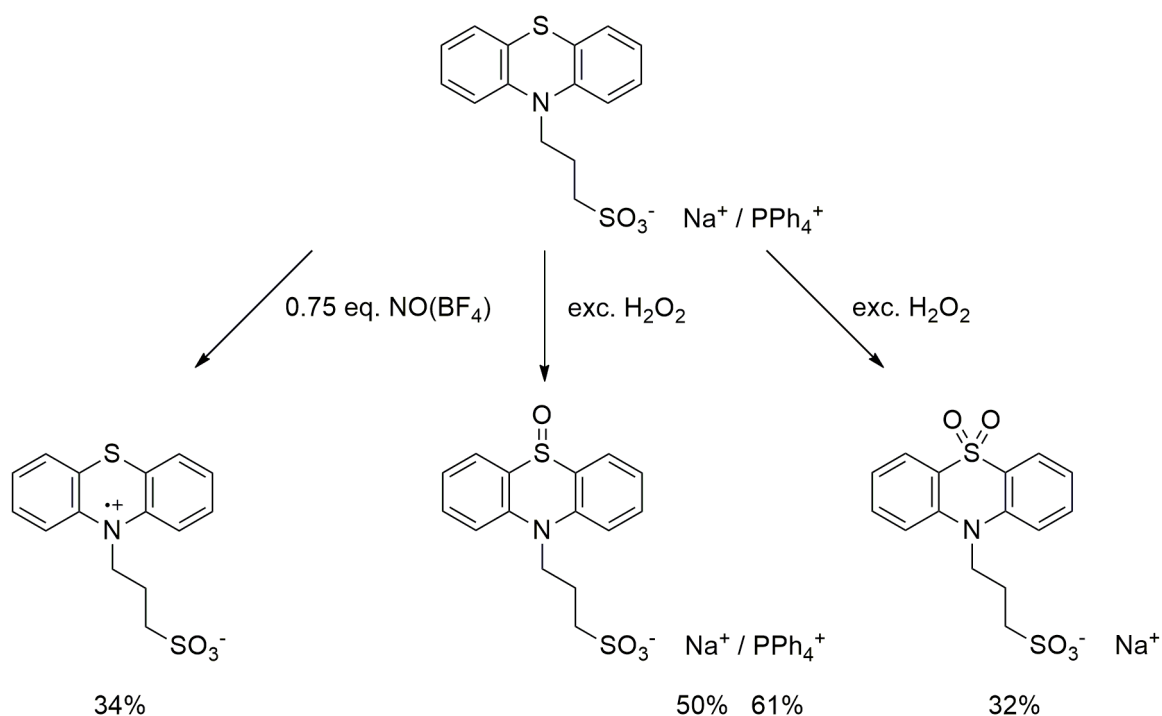


Abb. 164: Oxidation des *N*-Phenothiazinylpropane sulfonats.

Die Radikalspezies konnte nur ausgehend vom Tetraphenylphosphoniumsalz mit einem Unterschuss an Nitrosyltetrafluoroborat analysenrein synthetisiert werden. Ebenfalls konnte ausgehend vom Tetraphenylphosphoniumsalz des Dibromphenothiazinylpropane sulfonats die Radikalspezies erhalten werden. Beide Radikalspezies zeigen lösungsmittelabhängige ESR-Spektren mit g_{iso} -Werten von 2.007 (**17**) bzw. 2.009 (**21**) und UV/Vis-Spektren mit den radikalcharakteristischen Banden zwischen 400 und 1000 nm. Das Bromderivat zeigt eine bathochrome Bandenverschiebung im Vergleich zu **17**. In weiteren Arbeiten sollte getestet werden, ob auf den kationisch funktionalisierten Materialien das Dibromphenothiazinylpropane sulfonat immobilisiert und oxidiert werden kann. Es sollten weitere Oxidationsversuche mit einem Unterschuss an Antimonpentachlorid in Lösung durchgeführt werden, um ein Verständnis der ablaufenden Reaktionen zu erhalten, da bislang das Phenothiazindiyl-Radikal nur auf dem Material, aber nicht in Lösung erhalten werden konnte. Da die verschiedenen Kristallisationsversuche der zwitterionischen Radikalspezies nicht erfolgreich waren, sollte statt der flexiblen Propylkette eine weniger flexible Kette z. B. mit 4-(Brommethyl)benzolsulfonylchlorid eingeführt werden. Zusätzlich sollte an Pulvern, wie auch an möglichen

Kristallen die elektrische Leitfähigkeit gemessen werden, um den Elektronentransfer zwischen den Molekülen zu untersuchen.

Es wurde ergänzend zu den löslichen zwitterionischen Radikalspezies ebenfalls ein unlösliches *N*-Methylphenothiazin-Polymer synthetisiert und mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidiert. Das Polymer zeigt ebenfalls einen g_{iso} -Wert von 2.007. Es könnte in weiterführenden Projekten die Alkylkette variiert oder ebenfalls eine Benzylkette am Stickstoff eingeführt werden, um die makroskopischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Farbe, elektrische Leitfähigkeit zu verändern. Diese Polymere könnten auf ihre Anwendung als redoxaktive bzw. elektrisch leitfähige Polymerfilme getestet werden.

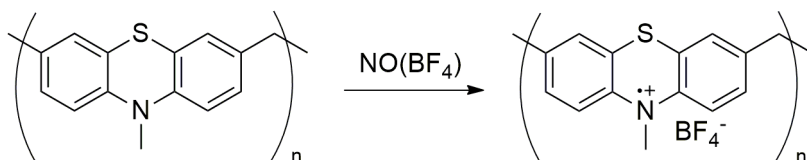


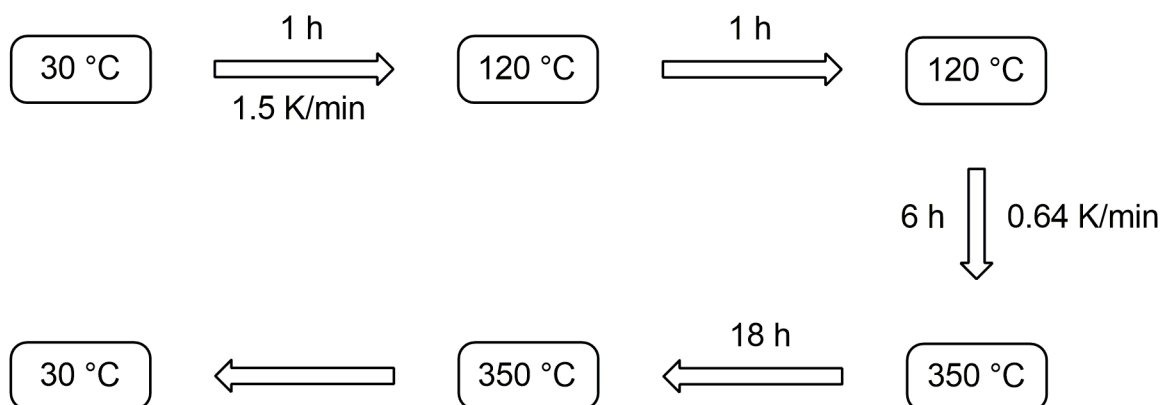
Abb. 165: Oxidation des Polymers mit Nitrosyltetrafluoroborat.

5 Experimentaltteil

5.1 Materialien und Arbeitstechniken

Die Reaktionen zur Synthese der molekularen Verbindungen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Stickstoffatmosphäre, in absoluten Lösungsmitteln und unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Es wurden, wenn nicht explizit beschrieben, kommerziell erhältliche Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet. Im Vorfeld dieser Arbeit wurde 9(10*H*)-Acridon nach der Vorschrift von *M. Hemgesberg* synthetisiert.^[147] Die trockenen Lösungsmittel wie Diethylether, Dichlormethan, Pentan und Toluol wurde über Molsieb in der Lösungsmitteltrocknungsanlage „MBSPS“ der Firma *MBraun* getrocknet. Alle weiteren trockenen Lösungsmittel, wie Acetonitril, DMF, Ethanol, Methanol und THF wurden nach Standardmethoden getrocknet.^[146]

Das Kalzinieren des SBA-15 erfolgte im *AK Ernst* in einem Kalzinierofen mit dem folgenden Programm (Schema 25) über einen Zeitraum von 26 h.



Schema 25: Temperaturprogramm zum Kalzinieren von zuvor extrahiertem SBA-15.

5.2 Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden von den Mitarbeitern der Analytikabteilung der organischen Chemie mit einem Gerät „Vario Micro cube“ der Firma *Elementar Analystechnik* durchgeführt. Die Proben für die Elementaranalysen der Linkermoleküle wurden in der Glovebox des AK Sitzmann in Zinnkapseln abgefüllt, da diese Proben stark hygroskopisch sind. Mittels der Stickstoff- bzw. sowohl Stickstoff- als auch Schwefelwerte aus der erhaltenen Elementaranalyse wurde die Beladung der Linkermoleküle bzw. der schwefelhaltigen Anionen bestimmt.

Die Infrarotspektren wurden an einem „FT-ATR IR Spectrum 100“ der Firma *Perkin Elmer* mit Diamant-ZnSe-Fenster aufgenommen.

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten vom Typ „AVANCE 400“ bzw. „AVANCE 600“ der Firma *BRUKER* mit den folgenden Messfrequenzen (Tab. 33), wenn nicht weiter vermerkt bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden von *Frau Christiane Müller* gemessen und als externer Standard wurde Tetramethylsilan mit einer chemischen Verschiebung von 0.00 ppm in deuteriertem Chloroform verwendet.^[245]

Tab. 33: Messkerne und ihre gerätespezifischen Messfrequenzen.

Messkern	Messfrequenz AVANCE 400 / MHz	Messfrequenz AVANCE 600 / MHz
^1H	400.1	600.1
^{13}C	100.6	150.9
^{29}Si	79.5	119.2
^{31}P	162.0	
^{19}F	376.5	

Als interner Standard dienen die Resonanzsignale der Restprotonen im ^1H -NMR-Spektrum bzw. die Resonanzsignale der Deuteriumkerne im ^{13}C -NMR-Spektrum des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels (Tab. 34).

Tab. 34: Resonanzsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel.^[200]

Deuteriertes Lösungsmittel	$\delta_{^1\text{H}}$ [ppm]	$\delta_{^{13}\text{C}}$ [ppm]
CDCl_3	7.26	77.16
C_6D_6	7.16	128.06
D_2O	4.79	
CD_3OD	3.31	49.00
$\text{DMSO-}d_6$	2.50	39.52
CD_3CN	1.94	1.32, 118.26

Für die ^{29}Si - und ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurde ein Gerät des Typs „AVANCE III 500 SOLID STATE NMR“ von *BRUKER* verwendet. Für alle Messungen wurden eine Rotationsfrequenz von 11000 Hz, ein 4 mm großer Zirkoniumoxidrotor und eine Temperatur von 20 °C verwendet. Die Zuordnung der Siliziumsignale erfolgt nach der üblichen Bezeichnung $\text{T}^1\text{-T}^3$ und $\text{Q}^2\text{-Q}^4$, dabei beschreibt „T“ mit drei und „Q“ mit vier die Anzahl an Si-O-Bindungen pro Siliziumatom. 1-4 beschreibt die Gesamtanzahl an Si-O-Si-Bindungsmotiven an diesem Siliziumatom.^[1]

Tab. 35: Messparameter für die MAS-NMR-Spektren.

Messkern	Messfrequenz / MHz	Externer Standard ^[246]	Chemische Verschiebung des Standards ^[246]	Kreuzpolarisation mit ^1H -Messkern bei 500.20 MHz
^{13}C	125.79	Adamantan	38.520, 29.472	Ja
^{29}Si	99.37	Tetrakis(tetra-methylsilyl)silan	-9.843, -135.402	Bei jedem Experiment einzeln entschieden

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der heterogenen Materialien wurde eine Stickstoffadsorption bei 77 K mit einem „Autosorb-Automated Gas Sorption System 1“ der Firma *Quantachrome* durchgeführt. Das zu vermessende Material (180 mg) wurde im Ölpumpenvakuum in der Messapparatur bei 130 °C getrocknet. Aus der erhaltenen Isotherme konnten die spezifische Oberfläche nach der Methode von *S. Brunauer, P. H. Emmett* und *E. Teller* (BET),^[247] die Porenradienverteilung nach der Methode von *E. P. Barrett, L. G. Joyner* und *P. P. Halenda* (BJH)^[248] und das spezifische Porenvolumen bestimmt werden.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Yu Sun und Herrn Dr. Benjamin Oelkers an einem Röntgendiffraktometer *Oxford Diffraction „Gemini S Ultra“* durchgeführt. Die Strukturen wurden mit dem Programm „SIR 97“ gelöst und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programm „SHELXL-97“.

Für die Pulverröntgendiffraktometrie wurde ein „D5005“ von *Siemens* mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.5404 Å verwendet. Es wurde, wenn nicht weiter vermerkt, in einem Messbereich von 0.5 bis 5.0 $2\theta/^\circ$ gemessen.

Die thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden von Herrn Dipl.-Chem. Axel Schüßler und Frau Dipl.-Chem. Annelies de Cuyper an einem „setsys-16/Ms-System“ von *SETARAM* durchge-

führt. Die Proben wurden mit 7.5 °K/min von 20 °C bis 900 °C an Luft aufgeheizt. Zu den Zersetzungsprozessen werden die onset- und offset-Punkte und die daraus erhaltene Massendifferenz angegeben.

Elektrosprayionisationsmassenspektren (ESI-MS) wurden von *Herrn Dipl.-Chem. Matthias P. Klein* an einem „Esquire 6000plus“ von *BRUKER* mit einer Scangeschwindigkeit von 13000 (m/z)/s und einer Standardauflösung von 0.3 FWHM/(m/z) aufgenommen. Die Proben wurden mit 2 µl/min in die Elektrosprayionisationskammer eingebracht und mit einer Spannung von 4.5 kV ionisiert. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Flussrate von 3.0 l/min bei 300 °C verwendet.

Die Elektronenspinresonanzspektren wurden von *Herrn Dipl.-Chem. Dominique Bechtel* bei einer Temperatur von 22 °C an einem „Elexsys E580“ unter Verwendung einer „Pulsed Microwave Bridge E580-1010“ aufgenommen. Die Proben wurden in einem dielektrischen Resonator („ER 4118X-MD5“) bzw. in einem „ER 4122SHQE-W1/1017“ Resonator vermessen. Alle Geräteteile stammen von *BRUKER*. Die Modulationsamplitude wurde bei den Messungen entweder auf 1.0 T, 2.5T oder 0.5 T optimiert. Wenn nicht weiter angegeben war ein Scan für ein Spektrum ausreichend. Resonanzfrequenz und Leistung der Mikrowellenquelle werden bei der jeweiligen Messung angegeben.

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem „GENESYS 10S UV-Vis“ von *ThermoFisher Scientific* in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm aufgenommen. Als Lichtquelle wurde eine Xenonlampe verwendet. Die oxidierten Phenothiazinderivate wurden in entgastem Methanol und in entgastem Wasser mit einer Konzentration zwischen 5 mmol/l und 0.01 mmol/l in Transmission vermessen.

Die Festkörper-UV/Vis-Spektren wurden in einem Wellenbereich von 200 bis 900 nm am „UV/Vis Spectrometer Lambda 18“ von *Perkin Elmer* aufgenommen. Im UV-Bereich wurde eine Deuteriumlampe und im visuellen Bereich eine Wolframhalogenlampe verwendet. Die Probe wurde direkt in den Probenhalter gegeben und in Reflektion vermessen.

Die Fluoreszenzspektren wurden von *Frau Dipl.-Chem. Tatjana Wall* an einem „FluoroMax-2“ der Firma *Horiba* gemessen. Diese wurden um 15 nm versetzt zur Anregungswellenlänge aufgenommen, um Streulichteffekte zu vermeiden. Die zu vermessende Substanz (2 mg) wurde mit trockenem Kaliumbromid (200 mg) verrieben und zu einer Tablette gepresst.

Die cyclovoltammetrischen Messungen (CV-Messungen) wurden von *Herrn Dr. Adam Neuba* an der Universität Paderborn durchgeführt. Für Feststoff-CV-Messungen wurden die Feststoffe in Wasser oder Ethanol suspendiert und anschließend durch Verdampfen des Lösungsmittels auf der Oberfläche der glassy-carbon-Elektrode (GC-Elektrode) abgeschieden. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus Dichlormethan und Tetra-*tert*-butylammoniumhexafluorophosphat verwendet. Es wurde gegen das Redoxpaar Ag / Ag^+ gemessen. Die in Lösung gemessenen Proben wurden in Acetonitril gelöst ($c = 1 \text{ mmol}$) und gegen das Redoxpaar Fc / Fc^+ (Ferrocen / Ferrocenium) gemessen. Als Leitsalz wurde ebenfalls Tetra-*tert*-butylammoniumhexafluorophosphat verwendet.

Die gaschromatographischen Untersuchungen mit gekoppelter Massenspektroskopie erfolgten an einem „Varian 3900“ Gaschromatograph gekoppelt mit einem „Varian Saturn 2100T“ Massenspektrometer. Es wurde eine Säule der Firma *CS-Chromatographie Service* vom Typ FS-OV-1-CB-0.25 verwendet. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 60°C gestartet und bei einer Temperatur von 260°C beendet. Dabei betrug die Heizrate 4 K/min .

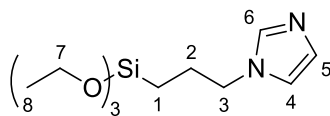
Zur Bestimmung des Iodidgehaltes der Waschlösungen wurde die Potentiometrie mit einer 11.3 mM Silbernitratlösung verwendet. Die Konzentration dieser Maßlösung wurde mittels der Einwaage von getrocknetem Kaliumiodid als Urtiler bestimmt. Es wurde als Elektrode „InLab®Redox Ag“ mit 1 M Kaliumnitratlösung mit dem Potentiometer „SevenEasy™ pH Meter S20“, jeweils von *Mettler Toledo*, verwendet. Die Maßlösung wurde schrittweise mittels 25 ml -Flaschenaufsatzbürette mit dem Model „Titrette® class A precision“ von *Brand* zugeben.

5.3 Synthesevorschriften

Bei den Synthesen der Linkersysteme musste aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Alkoxysilane auf völligen Wasserausschluss geachtet werden. Dabei wurde beobachtet, dass die neutralen Linkersysteme und die Methoxysilane empfindlicher als die ionischen Linkersysteme und Ethoxysilane sind. Die iodidhaltigen Linkersysteme und heterogenen Materialien verfärbten sich unter Lichteinfluss, egal ob diese unter Schutzgas gelagert wurden, von blass- zu kräftiggelb gefärbten Substanzen. Dabei konnte keine Zersetzung detektiert werden.

5.3.1 Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme

5.3.1.1 1-(3-(Triethoxysilyl)propyl)imidazol (**1**)



1

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Corriu et al.* durchgeführt, obwohl statt 3-Iodpropyltrimethoxysilan 3-Chlorpropyltriethoxysilan verwendet wurde.^[46] Imidazol (1.84 g, 27.0 mmol,) wurde in abs. THF (40 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C eine Suspension aus Natriumhydrid (0.55 g, 23.0 mmol) in abs. THF (10 ml) langsam zugegeben. Die Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit abs. THF (dreimal, je 20 ml) bis zu einem farblosen Feststoff gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Dieser Feststoff wurde in abs. Acetonitril (30 ml) suspendiert und 3-Chlorpropyltriethoxysilan (5.00 g, 20.7 mmol, 5.00 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt, dabei bildete sich eine orangefarbene Suspension. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit abs. Dichlormethan (50 ml) aufgenommen, kräftig gerührt und mittels Whatman-Filter und Stahlkanüle filtriert. Der zurückgebliebene Feststoff wurde mit abs. Dichlormethan zu einem nahezu farblosen Feststoff gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde unter Schutzgas im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert, dabei war eine zügige Destillation mit einer Endtemperatur des Ölbades bei 160 °C wesentlich.

Fraktion 1: 48 °C, p = 0.14 mbar (Edukt).

Fraktion 2: 120 °C, p = 0.13 mbar (Produkt).

Ausbeute: 3.38 g (12.4 mmol, 60%) farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ / ppm = 7.44 (s, 1 H, H₆), 7.01–7.00 (m, 1 H, H₅), 6.91–6.90 (m, 1 H, H₄), 3.93 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2 H, H₃), 3.77 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, H₇), 1.83–1.76 (m, 2 H, H₂), 1.16 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 9 H, H₈), 0.51–0.47 (m, 2 H, H₁).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ / ppm = 138.3 (C₆), 129.7 (C₄), 120.0 (C₅), 59.2 (C₇), 49.7 (C₃), 25.9 (C₂), 18.8 (C₈), 8.0 (C₁).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CD_3CN): δ / ppm = -46.1.

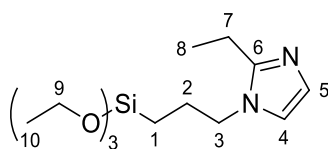
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2974 (w), 2928 (w), 2886 (w), 1676 (w), 1647 (w), 1601 (w), 1584 (w), 1555 (w), 1507 (m), 1445 (w), 1409 (w), 1390 (w), 1366 (w), 1315 (w), 1282 (w), 1228 (w), 1166 (w), 1099 (s), 1073 (s), 953 (m), 779 (m), 759 (m), 663 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$ (272.42 g/mol) (**1**)

ber.: C: 52.91% H: 8.88% N: 10.28%

exp.: C: 52.49% H: 8.92% N: 10.23%

5.3.1.2 1-(3-(Triethoxysilyl)propyl)-2-ethylimidazol (**2**)



2

Natriumhydrid (60% in Öl, 1.21 g, 30.3 mmol) wurde in abs THF (40 ml) aufgenommen und bei 0 °C langsam 2-Ethylimidazol (2.91 g, 30.3 mmol) zugegeben. Es wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet. Die Suspension wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit abs. Acetonitril (40 ml) aufgenommen, 3-Chlorpropyltriethoxysilan (7.60 ml, 7.60 g, 30.0 mmol) hinzugegeben und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in abs. Dichlormethan (50 ml) suspendiert und mittels Whatman-Filter und Stahlkanüle filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde erneut im Ölpumpenvakuum destillativ entfernt und das braun gefärbte Rohprodukt unter Schutzgas fraktioniert destillativ im Ölpumpenvakuum aufgereinigt. Dabei war, wie in Kap. 5.3.1.1, eine zügige Destillation mit einer Ölbadendtemperatur von 200 °C wesentlich.

Fraktion 1: 38 °C, p = 0.045 mbar (Edukt).

Fraktion 2: 95-100 °C, p = 0.041 mbar (Produkt).

Ausbeute: 5.81 g (19.3 mmol, 65%) farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 6.89 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, 1 H, H4), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, 1 H, H5), 3.84 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 2 H, H3), 3.77 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 6 H, H9), 2.63 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2 H,

H7), 1.79–1.71 (m, 2 H, H2), 1.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 3 H, H8), 1.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 9 H, H10), 0.56–0.52 (m, 2 H, H1).

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 149.7 (C6), 127.4 (C5), 120.0 (C4), 59.0 (C9), 48.3 (C3), 25.4 (C2), 20.5 (C7), 18.6 (C10), 12.6 (C8), 7.8 (C1).

^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –46.1.

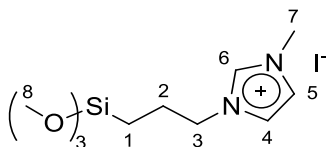
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2974 (w), 2928 (w), 2887 (w), 1494 (w), 1435 (w), 1390 (w), 1272 (w), 1165 (m), 1100 (s), 1073 (s), 954 (m), 837 (w), 776 (m), 742 (m), 724 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$ (300.47 g/mol) (**2**)

ber.: C: 55.96% H: 9.39% N: 9.32%

exp.: C: 56.23% H: 9.25% N: 9.30%

5.3.1.3 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-3-methylimidazoliumiodid (**3**)



3

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Cazin et al.* durchgeführt.^[156] 1-Methylimidazol (4.1 ml, 4.2 g, 50.9 mmol) wurde in abs. Toluol (100 ml) aufgenommen und 3-Iodpropyltrimethoxysilan (10.0 ml, 14.8 g, 48.3 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 19 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die obere Phase dekantiert und der blassgelb gefärbte Rückstand wurde zweimal kräftig in abs. Toluol (je 100 ml) gerührt und erneut die obere Phase dekantiert. Der gelbe Rückstand wurde zu einem gelb gefärbten Öl im Ölpumpenvakuum eingeeengt.

Ausbeute: 14.5 g (38.9 mmol, 81%) gelb gefärbtes Öl.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 9.83 (s, 1 H, H6), 7.59–7.58 (m, 1 H, H5, H4), 7.44–7.43 (m, 1 H, H5, H4), 4.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H3), 4.06 (s, 3 H, H7), 3.50 (s, 9 H, H8), 1.95 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 H, H2), 0.60–0.56 (m, 2 H, H1).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 136.6 (C6), 123.8 (C4, C5), 122.2 (C4, C5), 51.7 (C3), 50.8 (C8), 37.1 (C7), 24.1 (C2), 5.9 (C1).

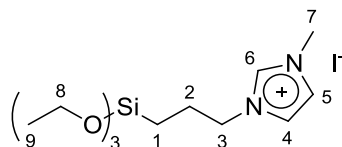
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3635 (w), 3003 (w), 3000 (w), 1608 (w), 1596 (w), 1559 (w), 1490 (m), 1461 (w), 1381 (w), 1306 (w), 1095 (s), 1030 (w), 979 (m), 923 (w), 896 (w), 871 (w), 820 (m), 785 (s), 754 (m), 658 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{IO}_3\text{Si}$ (372.29 g/mol) (**3**)

ber.: C: 32.26% H: 5.69% N: 7.52%

exp.: C: 31.80% H: 5.50% N: 7.50%

5.3.1.4 1-(3-(Triethoxysilyl)propyl)-3-methylimidazoliumiodid (**4**)



4

1 (4.41 g, 16.2 mmol) wurde in abs. Acetonitril (30 ml) vorgelegt und Methyljodid (1.55 ml, 3.53 g, 24.9 mmol) hinzuge tropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 48 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss im Ölpumpenvakuum zu einem blassgelb gefärbten Öl eingengt. Dieses wurde in abs. Diethylether (2 mal, je 30 ml) emulgiert, die Etherphasen wurden verworfen und das zurückbleibende Öl wurde im Ölpumpenvakuum zur Gewichtskonstanz eingengt.

Ausbeute: 6.30 g (15.2 mmol, 94%) blassgelb gefärbtes Öl.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 8.92 (s, 1 H, H6), 7.49 (s, 1 H, H4, H5), 7.44 (s, 1 H, H4, H5), 4.18 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 2 H, H3), 3.87 (s, 3 H, H7), 3.77 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 6 H, H8), 1.92–1.83 (m, 2 H, H2), 1.15 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 9 H, H9), 0.59–0.52 (m, 2 H, H1).

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 137.1 (C6), 124.6 (C4), 120.0 (C5), 59.1 (C8), 52.4 (C3), 36.9 (C7), 24.7 (C2), 18.6 (C9), 7.5 (C1).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –46.8.

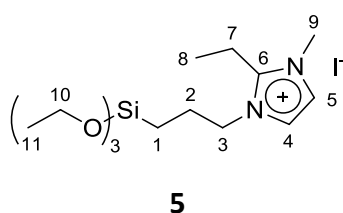
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3069 (w), 2973 (m), 2927 (w), 2886 (m), 1569 (m), 1445 (w), 1390 (w), 1366 (w), 1294 (w), 1191 (w), 1165 (m), 1096 (s), 1069 (s), 989 (w), 954 (m), 875 (w), 866 (w), 834 (w), 779 (m), 773 (m), 767 (m), 760 (m), 682 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{IO}_3\text{Si}$ (414.08 g/mol) (**4**)

ber.: C: 37.68% H: 6.57% N: 6.76%

exp.: C: 37.73% H: 6.55% N: 6.97%

5.3.1.4 1-(3-(Triethoxysilyl)propyl)-2-ethyl-3-methylimidazoliumiodid (**5**)



In abs. Acetonitril (20 ml) wurde **2** (4.70 g, 15.6 mmol) vorgelegt und Methyljodid (1.46 ml, 3.33 g, 23.5 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einem gelben Öl im Ölpumpenvakuum eingengt. Dieses Öl wurde in abs. Diethylether (80 ml) emulgiert und der dabei ausfallende farblose Feststoff wurde dreimal mit abs. Diethylether (je 20 ml) gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.13 g (13.9 mmol, 89%) farbloser Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 7.32 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.0 Hz, 1 H, H4, H5), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.0 Hz, 2 H, H4, H5), 4.08 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2 H, H3), 3.79 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 6 H, H10), 3.74 (s, 3 H, H9), 2.96 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2 H, H7), 1.88–1.83 (m, 2 H, H2), 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 3 H, H8), 1.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 9 H, H11), 0.62–0.58 (m, 2 H, H1).

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 148.9 (C6), 123.7 (C4), 121.8 (C5), 59.1 (C10), 50.8 (C3), 35.7 (C9), 24.8 (C2), 18.6 (C11), 17.5 (C7), 11.4 (C8), 7.5 (C1).

^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –46.7.

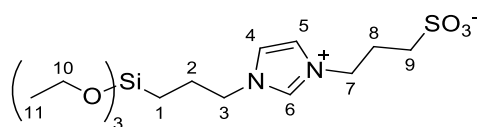
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3053 (w), 2975 (w), 2929 (w), 2887 (w), 1698 (w), 1621 (w), 1600 (w), 1571 (w), 1530 (m), 1463 (w), 1434 (w), 1426 (w), 1392 (w), 1351 (w), 1295 (w), 1240 (w), 1210 (w), 1165 (m), 1078 (s), 993 (w), 957 (m), 915 (w), 868 (w), 777 (m), 761 (s), 732 (w), 689 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{IO}_3\text{Si}$ (442.41 g/mol) (**5**)

ber.: C: 40.72% H: 7.06% N: 6.33%

exp.: C: 40.52% H: 6.97% N: 6.52%

5.3.1.5 1-(3-Triethoxysilylpropyl)-3-(3-sulfonatopropyl)imidazolium (**6**)



6

Die Synthese von **6** wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Miao et al.* durchgeführt.^[57] Propan-1,3-sulton (206 mg, 1.69 mmol) wurde in abs. Ethanol (10 ml) gelöst und zu einer Lösung aus **1** (461 mg, 1.69 mmol) in abs. Ethanol (10 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpen-vakuum entfernt. Das farblose Öl wurde zweimal in abs. Diethylether (20 ml) emulgiert und konnte so in ein farbloses Pulver überführt werden.

Ausbeute: 545 mg (1.4 mmol, 82%) farbloser Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 8.73 (s, 1 H, H6), 7.49–7.48 (m, 1 H, H5), 7.36–7.35 (m, 1 H, H4), 4.42 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2 H, H3), 4.10 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 2 H, H7), 3.78 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6 H, H10), 2.56 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2 H, H9), 2.22 (quint, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 2 H, H8), 1.90–1.84 (m, 2 H, H2), 1.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 9 H, H11), 0.58–0.52 (m, 2 H, H1).

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 137.0 (C6), 123.6 (C5), 123.1 (C4), 59.1 (C10), 52.5 (C3), 49.0 (C7), 47.6 (C9), 27.3 (C8), 24.6 (C2), 18.6 (C11), 7.5 (C1).

^{29}Si -NMR (119 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –46.8.

(+)-ESI-MS (H_2O / CH_3CN): m/z = 789.2 ($[\text{2 C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{SSi} + \text{H}]^+$, ber.: 789.1), 667.2 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{SSi} + \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si} + \text{H}]^+$, ber.: 667.3), 545.1 ($[\text{2 C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si} + \text{H}]^+$, ber.: 545.3), 395.0 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{SSi} + \text{H}]^+$, ber.: 395.2), 272.9 ($[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si} + \text{H}]^+$, ber.: 273.1).

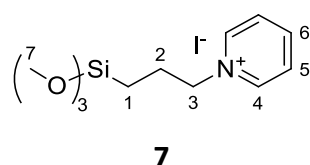
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3423 (m), 3145 (m), 3104 (m), 2935 (w), 1647 (w), 1564 (m), 1453 (w), 1419 (w), 1355 (w), 1136 (s), 1035 (s), 924 (m), 878 (w), 760 (m), 740 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{SSi}$ (394.56 g/mol) (**6**)

ber.:	C: 45.66%	H: 7.66%	N: 7.10%	S: 8.13%
exp.:	C: 45.36%	H: 7.36%	N: 7.28%	S: 7.98%

5.3.2 Synthese der pyridinbasierten Linkersysteme

5.3.2.1 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)pyridiniumiodid (**7**)



Dest. Pyridin (1.0 ml, 978 mg, 12.4 mmol) wurde in abs. Acetonitril (50 ml) vorgelegt und 3-Iodpropyltrimethoxysilan (2.30 ml, 3.41 g, 11.16 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 h bei 60 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden bei 40 °C im Ölpumpenvakuum entfernt. Das orange gefärbte Öl erstarrte beim Abkühlen auf Raumtemperatur. Der beige Feststoff wurde dreimal in abs. Diethylether (je 50 ml) suspendiert und die Lösung jeweils verworfen. Der Feststoff wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 4.08 g (11.1 mmol, 99%) farbloser Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 8.78 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, 2 H, H4), 8.51 (tt, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, $^4J_{\text{H-H}}$ = 1.2 Hz, 1 H, H6), 8.04 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2 H, H5), 4.55 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2 H, H3), 3.52 (s, 9 H, H7), 2.07–1.99 (m, 2 H, H2), 0.66–0.62 (m, 2 H, H1).

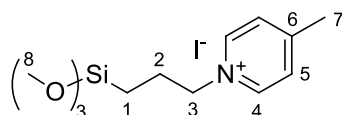
^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 146.6 (C6), 145.4 (C4), 129.3 (C5), 64.4 (C3), 51.0 (C7), 25.8 (C2), 6.2 (C1).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –43.7.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3326 (m), 3047 (m), 2940 (m), 2839 (m), 1632 (m), 1499 (w), 1485 (s), 1462 (m), 1415 (w), 1372 (w), 1349 (w), 1317 (w), 1243 (w), 1191 (m), 1175 (m), 1065 (s), 897 (m), 886 (m), 811 (m), 769 (s), 680 (m).

Elementaranalyse:	$C_{11}H_{20}NIO_3Si$ (369.28 g/mol) (7)		
ber.:	C: 35.78%	H: 5.46%	N: 3.79%
exp.:	C: 35.65%	H: 5.49%	N: 3.60%

5.3.2.2. 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-4-methylpyridiniumiodid (**8**)

**8**

3-Iodpropyltrimethoxysilan (3.00 ml, 4.44 g, 15.3 mmol) wurde in abs. Acetonitril (50 ml) vorgelegt und 4-Methylpyridin (1.50 ml, 1.43 g, 15.4 mmol) zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der gelbe viskose Rückstand wurde zweimal mit abs. Diethylether (je 20 ml) gewaschen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.88 g (12.7 mmol, 83%) hochviskoses gelb gefärbtes Öl.

1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 8.72 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, H4), 7.85 (d, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 2 H, H5), 4.53 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 2 H, H3), 3.50 (s, 9 H, H8), 2.62 (s, 3 H, H7), 2.03–1.97 (m, 2 H, H2), 0.64–0.60 (m, 2 H, H1).

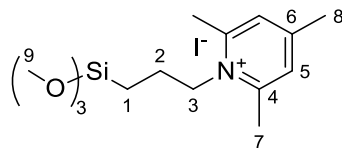
^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 160.7 (C6), 144.5 (C4), 129.5 (C5), 63.3 (C3), 51.0 (C8), 25.7 (C2), 22.2 (C7), 6.1 (C1).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –43.5.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3389 (w), 3015 (w), 2942 (m), 2839 (m), 1641 (m), 1517 (w), 1471 (m), 1310 (w), 1186 (m), 1072 (s), 852 (w), 815 (s), 811 (s), 778 (m), 752 (m), 705 (w).

Elementaranalyse:	$C_{12}H_{22}NIO_3Si$ (383.30 g/mol) (8)		
ber.:	C: 37.60%	H: 5.79%	N: 3.65%
exp.:	C: 37.22%	H: 5.81%	N: 3.67%

5.3.2.3. 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-2,4,6-trimethylpyridiniumiodid (**9**)

**9**

3-Iodpropyltrimethoxysilan (2.70 ml, 4.00 g, 13.1 mmol) wurde in abs. Acetonitril (30 ml) aufgenommen und 2,4,6-Trimethylpyridin (1.80 ml, 1.66 g, 14.0 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 36 h auf 70 °C erhitzt und anschließend im Ölpumpenvakuum zu einem Öl eingengt. Dieses wurde zweimal mit abs. Diethylether (je 50 ml) suspendiert und so in einen hellgelb gefärbten Feststoff überführt. Dieser wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1.75 g (4.25 mmol, 32 %) hellgelb gefärbter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.58 (s, 2 H, H5), 4.57–4.53 (m, 2 H, H3), 3.59 (s, 9 H, H9), 2.93 (s, 6 H, H7), 2.54 (s, 3 H, H8), 1.91–1.82 (m, 2 H, H2), 0.86–0.80 (m, 2 H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 157.8 (C6), 154.2 (C4), 129.3 (C5), 55.3 (C3), 51.0 (C9), 22.7 (C2), 22.1 (C8), 21.9 (C7), 6.3 (C1).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (119 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –43.5.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3011 (w), 2940 (w), 2840 (w), 1641 (m), 1577 (w), 1505 (w), 1475 (w), 1420 (w), 1377 (w), 1326 (w), 1302 (w), 1239 (w), 1183 (m), 1145 (w), 1068 (s), 1034 (s), 983 (m), 886 (w), 814 (s), 800 (s), 776 (m), 749 (s), 716 (w), 691 (w).

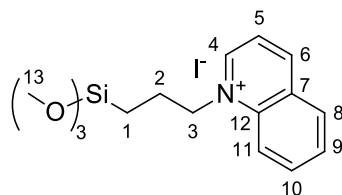
Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NIO}_3\text{Si}$ (411.36 g/mol) (**9**)

ber.: C: 40.88% H: 6.37% N: 3.41%

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NIO}_3\text{Si} \cdot 0.08 \text{ C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot 1.15 \text{ H}_2\text{O}$

ber.: C: 39.44% H: 6.27% N: 3.10%

exp.: C: 39.72% H: 6.61% N: 3.38%

5.3.2.4. 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)benzo[b]pyridiniumiodid (**10**)**10**

Chinolin (3.40 ml, 3.72 g, 28.8 mmol) wurde in abs. Acetonitril (20 ml) vorgelegt und 3-Iodpropyltrimethoxysilan (6.40 ml, 9.49 g, 31.1 mmol) in abs. Acetonitril (40 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 28 h bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Ölpumpenvakuum entfernt und der ölige Rückstand wurde mehrmals mit abs. Diethylether (je 40 ml), bis sich ein feinkörniger Feststoff bildete und keine Färbung der Waschlösung mehr beobachtet wurde, gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.35 g (15.1 mmol, 53%) gelb gefärbter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 9.27–9.25 (m, 1 H, H4), 9.13–9.11 (m, 1 H, H6), 8.47–8.44 (m, 1 H, H11), 8.40–8.38 (m, 1 H, H8), 8.27–8.22 (m, 1 H, H10), 8.05–7.99 (m, 2 H, H5, H9), 4.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 H, H3), 3.52 (s, 9 H, H13), 2.15–2.08 (m, 2 H, H2), 0.80–0.76 (m, 2 H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 149.9 (C4), 148.6 (C6), 139.0 (C12), 136.9 (C10), 131.8 (C8), 131.3 (C7), 131.1 (C9), 122.9 (C5), 119.5 (C11), 60.8 (C3), 51.0 (C13), 24.4 (C2), 6.5 (C1).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CD_3CN): δ / ppm = –43.5.

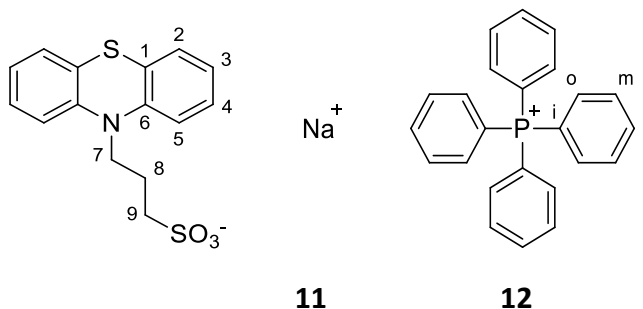
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3050 (w), 3017 (w), 2944 (w), 2839 (w), 1624 (w), 1592 (w), 1526 (m), 1456 (w), 1409 (w), 1377 (w), 1362 (w), 1301 (w), 1250 (w), 1225 (w), 1193 (m), 1150 (w), 1068 (s), 1023 (m), 966 (w), 863 (w), 811 (s), 769 (s), 722 (m), 682 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NIO}_3\text{Si}$ (419.33 g/mol) (**10**)

ber.:	C: 42.96%	H: 5.29%	N: 3.34%
exp.:	C: 42.75%	H: 5.53%	N: 3.30%

5.3.3 Synthese der Salze zum Anionenaustausch auf den heterogenen Materialien

5.3.3.1 *N*-Phenothiazinylpropansulfonat (Na^+ (**11**), PPh_4^+ (**12**))



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Marzocchi et al.* durchgeführt.^[113]

Phenothiazin (5.24 g, 26.3 mmol) wurde in abs. THF (30 ml) gelöst und Natriumhydrid (60% in Öl, 1.00 g, 25.0 mmol) langsam hinzugeben. Die Suspension wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich diese intensiv orange. Anschließend wurde sie auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung aus Propan-1,3-sulton (3.21 g, 26.3 mmol) in abs. THF (20 ml) hinzugeben. Das Eisbad wurde nach 30 min entfernt und das Reaktionsgemisch weiter für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei fiel blassgrüner, voluminöser Feststoff aus. Dieser wurde zügig abfiltriert, mit abs. THF (50 ml), THF (200 ml) und Diethylether (200 ml) gewaschen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Aus einer heiß gesättigten Ethanollösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose nadelförmige Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 7.33 g (21.4 mmol, 85%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 7.21–7.17 (m, 2 H, H4), 7.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2 H, H2), 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 H, H5), 6.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H3), 3.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H7), 2.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H9), 1.99 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 144.7 (C6), 127.6 (C4), 127.1 (C2), 123.3 (C1), 122.4 (C3), 115.8 (C5), 48.6 (C9), 45.7 (C7), 22.7 (C8).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3421 (w), 3065 (w), 1596 (w), 1589 (w), 1575 (w), 1459 (s), 1440 (m), 1369 (w), 1355 (w), 1339 (w), 1326 (w), 1287 (w), 1275 (w), 1228 (m), 1207 (s), 1188 (s), 1159 (s), 1109 (s), 1034 (s), 997 (m), 806 (w), 752 (s), 722 (s), 690 (m).

CV (GC-Elektrode, DCM / $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.49 \text{ V vs. Ag} / \text{Ag}^+$.

CV (MeCN / $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.233 \text{ V vs. Fc} / \text{Fc}^+$.

Festkörper-Fluoreszenz: $\lambda_{\text{em}} / \text{nm} = 427, 439$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{S}_2\text{Na}$ (343.39 g/mol) (**11**)

ber.: C: 52.47% H: 4.11% N: 4.08% S: 18.67%

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{S}_2\text{Na} \cdot 1.0 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$

ber.: C: 52.43% H: 5.18% N: 3.60% S: 16.46%

exp.: C: 52.05% H: 5.08% N: 3.58% S: 16.49%

Für den Kationenaustausch wurden **11** (1.76 g, 5.1 mmol) in dest. Wasser (150 ml) und Tetraphenylphosphoniumchlorid (1.87 g, 5.0 mmol) in Dichlormethan (150 ml) gelöst. Beide Lösungen wurden vereinigt und für 16 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase erneut mit Dichlormethan (100 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Es wurde zunächst ein orangefarbenes Öl erhalten. Dieses konnte mittels Ölpumpenvakuum in einem voluminösen farblosen Feststoff überführt werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle konnten aus einer mäßig konzentrierten Dichlormethanolösung mittels Gasphasenetherdiffusion erhalten werden.

Ausbeute: 3.17 g (4.1 mmol, 86%) farbloser Feststoff.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta / \text{ppm} = 7.93\text{--}7.88$ (m, 4 H, HPh_p), $7.78\text{--}7.73$ (m, 8 H, HPh_m), $7.73\text{--}7.67$ (m, 8 H, HPh_o), $7.14\text{--}7.10$ (m, 2 H, H_4), 7.02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 2 H, H_2), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, H_5), 6.84 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.4 \text{ Hz}$, H_3), 4.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H, H_7), 2.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H, H_9), 2.21 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H, H_8).

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3OD): $\delta / \text{ppm} = 146.4$ (C_6), 136.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0 \text{ Hz}$, CPh_p), 135.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.1 \text{ Hz}$, CPh_o), 131.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1 \text{ Hz}$, CPh_m), 128.5 (C_4), 128.2 (C_2), 126.1 (C_1), 123.5 (C_3), 119.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.9 \text{ Hz}$, CPh_i), 116.8 (C_5), 49.9 (C_9), 47.0 (C_7), 23.7 (C_8).

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_3CN): $\delta / \text{ppm} = 22.89$.

(+)-ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 339.1$ ($[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]^+$, ber.: 339.4).

(-)-ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 320.1$ ($[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{S}_2]^-$, ber.: 320.4).

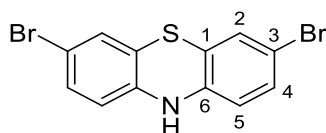
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3059 (w), 2966 (w), 1596 (w), 1587 (w), 1575 (w), 1485 (w), 1461 (s), 1436 (s), 1355 (m), 1261 (w), 1225 (m), 1208 (s), 1186 (s), 1158 (s), 1106 (s), 1031 (s), 995 (m), 892 (w), 802 (w), 757 (s), 719 (s), 689 (s), 683 (s).

CV (GC-Elektrode, DCM / $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E^{\text{ox}} = 0.47 \text{ V vs. Ag / Ag}^+$. $E^{\text{red}} = 0.40 \text{ V vs. Ag / Ag}^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{PS}_2$ (659.80 g/mol) (**12**)

ber.:	C: 71.00%	H: 5.19%	N: 2.12%	S: 9.72%
exp.:	C: 70.85%	H: 5.30%	N: 2.02%	S: 9.69%

5.3.3.2 3,7-Dibromphenothiazin (**13**)



13

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Zhu et al.* durchgeführt.^[194] Phenothiazin (2.01 g, 10.1 mmol) wurde in entgaster Essigsäure (300 ml) gelöst und Brom (10.0 ml, 31.1 g, 194.6 mmol) in entgaster Essigsäure (80 ml) zügig zugegeben. Anschließend wurde Wasser (400 ml) zum orange gefärbten Reaktionsgemisch gegeben und es bildete sich ein Dreiphasengemisch. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde direkt in einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung deaktiviert. Der dunkelbraun gefärbte, grobkörnige Feststoff wurde mit reichlich Wasser (500 ml) und Diethylether (2.0 l) zu einem lilarot gefärbten Feststoff gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurde dieser in Methanol (100 ml) suspendiert und Natriumborhydrid (681 mg, 18.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich blaugrün und wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der petrolfarbene Rückstand wurde in Aceton (500 ml) aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde erneut bis zur Trockene eingeeengt, in Dichlormethan (500 ml) suspendiert und filtriert. Der farblose Feststoff wurde getrocknet.

Ausbeute: 1.23 g (3.4 mmol, 34%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 8.85 (s, 1 H, NH), 7.16–7.13 (m, 4 H, H2 / H4), 6.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, H5).

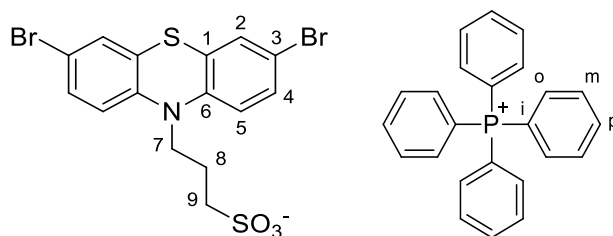
^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ / ppm = 140.9 (C6), 130.4 (C4), 128.2 (C2), 118.2 (C5), 116.0 (C1), 112.8 (C3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3322 (m), 1618 (w), 1588 (w), 1454 (s), 1385 (s), 1288 (s), 1237 (m), 1256 (m), 1137 (m), 1090 (m), 1081 (s), 933 (w), 881 (s), 860 (w), 808 (s), 750 (m), 729 (s), 674 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NBr}_2\text{S}$ (357.07 g/mol) (**13**)

ber.:	C: 40.37%	H: 1.98%	N: 3.92%	S: 8.98%
exp.:	C: 40.27%	H: 2.24%	N: 3.83%	S: 9.01%

5.3.3.3 Tetraphenylphosphonium-3,7-dibrom-*N*-phenothiazinylpropansulfonat (**14**)



14

Es wurde **13** (1.07 g, 2.99 mmol) in abs. THF (40 ml) gelöst, Natriumhydrid (60 % in Öl, 115 mg, 2.88 mmol) zugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Lösung intensiv orange. Diese wurde auf 0 °C abgekühlt und Propan-1,3-sulton (368 mg, 3.00 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für 14 h auf 60 °C erwärmt. Dabei verfärbte sich diese hellgrün. Nach dem Abkühlen wurde abs. Diethylether (200 ml) hinzugegeben. Es fiel ein farbloser Feststoff aus, die überstehende Lösung wurde dekantiert und verworfen. Der Feststoff wurde erneut mit abs. Diethylether (100 ml) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Dieser Feststoff (641 mg) wurde in abs. Dichlormethan (20 ml) aufgenommen, Tetraphenylphosphoniumchlorid (0.8 eq., 375 mg, 1.00 mmol) und entgastes Wasser (20 ml) hinzugegeben. Diese Emulsion wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Phasen unter Schutzgasatmosphäre getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit abs. Dichlormethan (je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und das grün gefärbte Öl wurde in abs. Dichlormethan (10 ml) gelöst und mit abs.

Diethylether (150 ml) als farbloser Feststoff gefällt. Dieser wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 350 mg (419 μmol , 15%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): δ / ppm = 7.95–7.92 (m, 4 H, HPh_p), 7.80–7.77 (m, 8 H, HPh_m) 7.76–7.72 (m, 8 H, HPh_o), 7.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2 H, H4), 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2 H, H2), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2 H, H5), 4.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H7), 2.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H9), 2.19 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_3OD): δ / ppm = 145.5 (C6), 136.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, CPh_p), 135.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, CPh_m), 131.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, CPh_o), 131.6 (C4), 130.4 (C2), 127.7 (C1), 119.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 125.2$ Hz, CPh_i), 118.5 (C5), 115.80 (C3), 49.1 (C9), 47.2 (C7), 23.4 (C8).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_3CN): δ / ppm = 22.89.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3423 (w), 3059 (w), 1586 (w), 1482 (w), 1455 (s), 1436 (s), 1389 (m), 1338 (w), 1195 (m), 1179 (s), 1154 (s), 1105 (s), 1032 (s), 996 (m), 865 (w), 806 (w), 754 (m), 720 (s), 867 (m).

CV (MeCN / $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.37$ V vs. Fc / Fc^+ .

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{NBr}_2\text{O}_3\text{PS}_2$ (817.59 g/mol) (**14**)

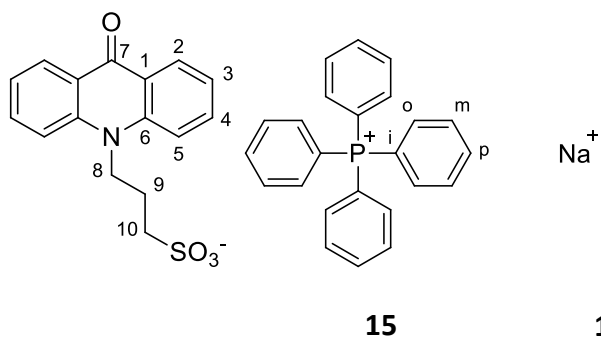
ber.: C: 57.29% H: 3.95% N: 1.71% S: 7.84%

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{NBr}_2\text{O}_3\text{PS}_2 \cdot 1.0 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.32 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

ber.: C: 56.30% H: 4.36% N: 1.63% S: 7.46%

exp.: C: 56.23% H: 4.31% N: 1.75% S: 7.66%

5.3.3.4 9-*N*-Acridonylpropansulfonat (PPh_4^+ (**15**) Na^+ (**16**))



9(10*H*)-Acridon (4.03 g, 20.6 mmol) wurde in abs. DMF (100 ml) suspendiert und Natriumhydrid (60% in Öl, 821 mg, 20.5 mmol) hinzugeben. Eine heftige Gasentwicklung wurde beobachtet. Die hellgrüne, stark fluoreszierende Suspension wurde für 64 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei löste sich der Feststoff auf. Propan-1,3-sulton (2.52 g, 20.6 mmol) wurde hinzugeben und das Reaktionsgemisch wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Volumen des grünbraun gefärbten Reaktionsgemisches auf die Hälfte im Ölpumpenvakuum eingengt. Es wurde abs. Diethylether (100 ml) unter starkem Rühren zugegeben. Dabei bildete sich ein ockerfarbenes Öl. Die überstehende Lösung wurde bis auf 20 ml dekantiert und erneut abs. Diethylether (50 ml) unter starkem Rühren zugegeben. Nach weiterem Rühren konnte das Öl in einen hellgelb gefärbten Feststoff überführt werden. Der Feststoff wurde in heißem THF gerührt, abfiltriert und getrocknet.

Der Feststoff (1.26 g) wurde in dest. Wasser (150 ml) gelöst, Tetraphenylphosphoniumchlorid (0.8 eq, 1.04 g, 2.77 mmol) und Dichlormethan (150 ml) hinzugegeben. Das stark fluoreszierende Zweiphasengemisch wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde erneut mit Dichlormethan (150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (2.39 mmol, 86%) gelb gefärbter Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 8.32 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H2), 8.01 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H, H5), 7.97–7.92 (m, 4 H, HPh_p), 7.82–7.77 (m, 10 H, H4, HPh_m), 7.74–7.69 (m, 8 H, HPh_o), 7.30 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, H3), 4.71–4.67 (m, 2 H, H8), 2.74 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2 H, H10), 2.16–2.08 (m, 2 H, H9).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 176.5 (C7), 141.5 (C6), 135.3 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, CPh_p), 134.6 (d, ³J_{CP} = 10.5 Hz, CPh_m), 134.2 (C4), 130.5 (d, ²J_{CP} = 12.7 Hz, CPh_o), 126.6 (C2), 121.5 (C1), 121.2 (C3), 117.7 (d, ¹J_{CP} = 89.4 Hz, CPh_i), 116.1 (C5), 48.0 (C10), 44.6 (C8), 23.1 (C9).

³¹P-NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 22.29.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3641 (w), 3404 (w), 3059 (w), 2929 (w), 1630 (m), 1598 (s), 1587 (m), 1485 (s), 1459 (m), 1439 (m), 1380 (m), 1341 (w), 1317 (w), 1288 (w), 1266 (w), 1234 (m), 1200 (m),

1176 (s), 1152 (s), 1127 (m), 1108 (s), 1053 (m), 1032 (s), 996 (m), 936 (m), 899 (w), 855 (w), 808 (w), 771 (m), 753 (m), 724 (s), 690 (m), 677 (m).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{PS}$ (655.75 g/mol) (15)			
ber.:	C: 73.27%	H: 5.23%	N: 2.14%	S: 4.89%
	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{PS} \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.26 \text{ C}_3\text{H}_7\text{NO}$			
ber.:	C: 71.07%	H: 5.47%	N: 2.56%	S: 4.65%
exp.:	C: 70.93%	H: 5.33%	N: 2.54%	S: 4.52%

Für den Kationenaustausch wurde **15** (469 mg, 715 μmol) in Dichlormethan (15 ml) gelöst und Natriumiodid (102 mg, 680 μmol) in dest. Wasser (15 ml) hinzugegeben. Das Zweiphasengemisch wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die Phasen getrennt und die organische Phase wurde zweimal mit dest. Wasser (je 30 ml) extrahiert. Die fluoreszierenden, vereinigten wässrigen Phasen wurden unter vermindertem Druck zu einem Öl eingengt. Dieses wurde im Ölpumpenvakuum in einen gelb gefärbten Feststoff überführt. Dieser wurde aus Methanol mittels Etherdiffusion umkristallisiert.

Aus einer Methanollösung konnten durch Gasphasendiffusion mit Diethylether für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, gelb gefärbte prismenförmige Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 73 mg (215 μmol , 32%) gelb gefärbte Kristalle.

^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD): δ / ppm = 8.47 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, H2), 7.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2 H, H5), 7.89–7.86 (m, 2 H, H4), 7.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H3), 4.79–4.76 (m, 2 H, H8), 3.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, H10), 2.40–2.35 (m, 2 H, H9).

^{13}C -NMR (151 MHz, CD_3OD): δ / ppm = 179.9 (C7), 143.3 (C6), 135.9 (C4), 128.2 (C2), 123.0 (C1), 122.7 (C3), 117.0 (C5), 49.2 (C10), 46.1 (C8), 23.9 (C9).

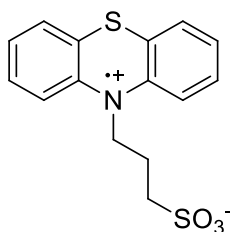
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3417 (w), 1627 (m), 1609 (m), 1596 (s), 1496 (s), 1460 (m), 1380 (m), 1349 (w), 1293 (w), 1268 (w), 1222 (m), 1201 (m), 1173 (s), 1167 (s), 1155 (s), 1108 (m), 1039 (s), 938 (w), 802 (w), 750 (s), 739 (m), 733 (m), 689 (w), 672 (m).

Festkörper-Fluoreszenz: λ_{em} / nm = 458.

Elementaranalyse:	$C_{16}H_{14}NNaO_4S$ (339.35 g/mol) (16)			
ber.:	C: 56.63%	H: 4.16%	N: 4.13%	S: 9.45%
	$C_{16}H_{14}NNaO_4S \cdot 1.0 H_2O$			
ber.:	C: 53.78%	H: 4.51%	N: 3.82%	S: 8.75%
exp.:	C: 53.92%	H: 4.69%	N: 3.84%	S: 9.06%

5.3.4 Oxidation der Phenothiazinderivate

5.3.4.1 *N*-Phenothiazindiylpropansulfonat (**17**)



17

11 (710 mg, 1.08 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (10 ml) gelöst und zu einer Suspension aus Nitrosyltetrafluoroborat (98 mg, 814 μ mol) in abs. Dichlormethan (5 ml) hinzugegeben. Es bildete sich sofort ein dunkelrot gefärbter Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 1 h zum Absetzen des feinen Feststoffs stehen gelassen. Der Überstand wurde dekantiert und zentrifugiert. Der vereinigte Feststoff wurde zweimal mit abs. Dichlormethan (je 30 ml) gewaschen. Der dunkelrot gefärbte Feststoff wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 89 mg (277 μ mol, 36%) dunkelrot gefärbter Feststoff.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Produktes konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren aufgenommen werden.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3498 (m), 3444 (m), 3105 (w), 3055 (w), 3009 (w), 2926 (w), 1649 (w), 1558 (w), 1538 (w), 1524 (w), 1479 (w), 1464 (w), 1453 (w), 1437 (w), 1418 (w), 1309 (w), 1254 (w), 1221 (s), 1203 (s), 1195 (s), 1149 (s), 1100 (s), 1037 (s), 1013 (s), 884 (m), 791 (w), 768 (w), 758 (s), 722 (s), 712 (s), 663 (w).

UV/Vis (H_2O): λ / nm ($\epsilon / (M \cdot \text{cm})^{-1}$) = 857 (670), 765 (670), 513 (4540), 270 (26000), 265 (26830), 258 (23460), 215 (16270).

UV/Vis (MeOH): λ / nm (ϵ / (M · cm)⁻¹) = 854 (770), 766 (750), 514 (3550), 445 (1590), 302 (3620), 271 (26620), 265 (26410), 258 (27100), 216 (17550).

ESR: g_{iso} (H₂O, 9.719 GHz, 2.021 mW) = 2.007, B_0 = 346.1 mT;

g_{iso} (MeOH, 9.725 GHz, 2.017 mW) = 2.007, B_0 = 346.3 mT;

g_{iso} (Feststoff, 9.788 GHz, 0.2017 mW) = 2.007, B_0 = 348.3 mT.

XRD: 2θ / ° = 9.5, 15.3, 16.0, 17.5, 22.8, 25.1, 26.1, 34.4, 40.0, 48.0, 53.9, 59.3.

Elementaranalyse: C₁₅H₁₄NO₃S₂ (320.41 g/mol) (**17**)

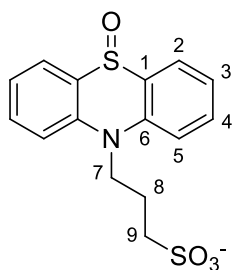
ber.: C: 56.23% H: 4.40% N: 4.37% S: 20.02%

C₁₅H₁₄NO₃S₂ · 1.50 H₂O

ber.: C: 51.86% H: 4.93% N: 4.03% S: 18.46%

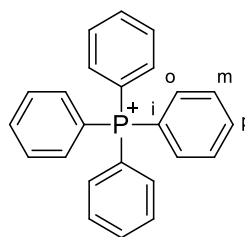
exp.: C: 51.49% H: 4.74% N: 4.12% S: 18.38%

5.3.4.2 S-Oxo-N-phenothiazinylpropansulfonat (Na⁺ (**18**), PPh₄⁺ (**19**))



Na⁺

18



19

11 (782 mg, 2.28 mmol) wurde in Ethanol (150 ml) unter leichtem Erwärmen gelöst und wässriger Wasserstoffperoxidlösung (30%, 10.0 ml, 98.0 mmol) wurde hinzugegeben. Das blassrosa gefärbte Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen des Reaktionsgemischs wurde auf 20 ml eingengt und in stark gerührtes THF (800 ml) getropft, dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach 20 min wurde die Lösung dekantiert und der Feststoff mit THF (30 ml) und Diethylether (60 ml) gewaschen. Der Feststoff wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 414 mg (1.15 mmol, 50%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 7.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, H2), 7.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2 H, H5), 7.73–7.69 (m, 2 H, H4), 7.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H3), 4.53–4.49 (m, 2 H, H7), 2.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, H3), 2.12 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 137.8 (C6), 133.1 (C4), 131.4 (C2), 123.5 (C1), 121.6 (C3), 116.4 (C5), 48.1 (C9), 46.1 (C7), 21.7 (C8).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3430 (w), 3065 (w), 2953 (w), 1637 (w), 1586 (m), 1575 (m), 1486 (m), 1459 (s), 1377 (m), 1360 (w), 1275 (w), 1178 (s), 1159 (s), 1097 (w), 1040 (s), 1018 (s), 999 (s), 888 (w), 857 (w), 843 (w), 809 (w), 802 (w), 751 (s), 733 (m), 705 (w), 672 (w).

(–)ESI-MS (CH_3OH): m/z = 336.0 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}_2]^-$, ber.: 336.0), 352.0 ($[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{S}_2]^-$, ber.: 352.0), 673.1 ($[(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}_2)_2\text{H}]^-$, ber.: 673.1), 695.1 ($[(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}_2)_2\text{Na}]^-$, ber.: 695.1).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Na}$ (359.39 g/mol) (18)			
ber.:	C: 50.13%	H: 3.93%	N: 3.90%	S: 17.84%
	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Na} \cdot 3.0 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.50 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$			
ber.:	C: 43.78%	H: 4.93%	N: 3.36%	S: 15.37%
exp.:	C: 43.95%	H: 5.01%	N: 3.46%	S: 15.45%

Zur Synthese von **19** wurde **12** (496 mg, 0.752 mmol) in Ethanol (70 ml) gelöst und wässrige Wasserstoffperoxidlösung (30%, 4.0 ml, 39.0 mmol) hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 90 min unter Rückfluss erhitzt. Das Volumen des Reaktionsgemisches wurde auf 10 ml eingengt und mit dest. Wasser (200 ml) versetzt. Anschließend wurde das Volumen erneut um 50 ml unter vermindertem Druck reduziert und Dichlormethan (200 ml) zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase erneut mit Dichlormethan (100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Feststoff bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 310 mg (459 μmol , 61%) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 7.97–7.92 (m, 6 H, HPh_p , H2), 7.83–7.78 (m, 10 H, HPh_m , H5) 7.76–7.66 (m, 10 H, HPh_o , H4), 7.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H3), 4.53–4.99 (m, 2 H, H7), 2.71 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2 H, H9), 2.21 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H8).

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 137.7 (C6), 135.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CPh_p), 134.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, CPh_o), 133.1 (C4), 131.4 (C2), 130.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, CPh_m), 123.4 (C1), 121.5 (C3), 117.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.5$ Hz, CPh_i), 116.3 (C5), 48.1 (C9), 46.1 (C7), 21.7 (C8).

^{31}P -NMR (162 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 22.29.

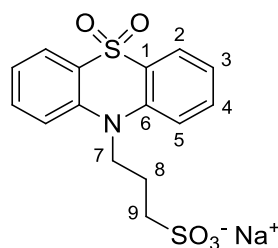
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3424 (w), 3060 (w), 3027 (w), 2926 (w), 1643 (w), 1603 (w), 1586 (m), 1573 (m), 1485 (m), 1459 (s), 1437 (s), 1376 (m), 1342 (w), 1318 (w), 1277 (w), 1250 (w), 1219 (m), 1203 (m), 1178 (s), 1154 (s), 1106 (s), 1033 (s), 995 (s), 888 (w), 859 (w), 844 (w), 798 (w), 753 (s), 719 (s), 689 (s), 669 (m).

(+)ESI-MS (CH_3OH): $m/z = 339.1$ ($[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]^+$, ber.: 339.4).

(-)ESI-MS (CH_3OH): $m/z = 336.0$ ($[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}_2]^-$, ber.: 336.0).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{PS}_2$ (675.80 g/mol) (19)			
ber.:	C: 69.32%	H: 5.07%	N: 2.07%	S: 9.49%
	$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{S}_2\text{NP} \cdot 1.75 \text{ H}_2\text{O}$			
ber.:	C: 66.23%	H: 5.34%	N: 1.98%	S: 9.07%
exp.:	C: 66.12%	H: 5.20%	N: 2.16%	S: 9.16%

5.3.4.2 Natrium-*S,S*-dioxo-*N*-phenothiazinylpropansulfonat (**20**)



20

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Gilman* und *Nelson* zur Synthese von *N*-Acetylphenothiazin-*S*-oxid durchgeführt.^[84]

11 (1.24 g, 3.61 mmol) wurde in Ethanol (250 ml) suspendiert und wässrige Wasserstoffperoxidlösung (30%, 20.0 ml, 196 mmol) zugetropft, dabei bildete sich eine Lösung. Diese wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Volumen auf 50 ml eingengt. Die Lösung wurde in THF (800 ml) getropft, dabei fiel sehr wenig farbloser Feststoff aus. Die

Lösung wurde dekantiert und auf ein Volumen von 40 ml eingengt. Das Konzentrat wurde in Diethylether (800 ml) getropft, dabei fiel reichlich farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, getrocknet und anschließend in Ethanol umkristallisiert.

Aus einer heiß gesättigten Ethanollösung kristallisierten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Nadeln.

Ausbeute: 435 mg (1.16 mmol, 32%) farblose Nadeln.

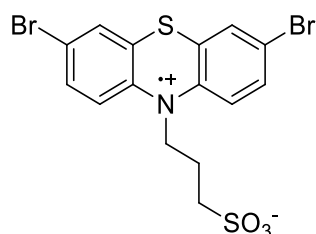
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 8.00–7.99 (m, 2 H, H2), 7.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2 H, H5), 7.76–7.73 (m, 2 H, H4), 7.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H3), 4.48–4.45 (m, 2 H, H7), 2.63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, H3), 2.09 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ / ppm = 140.0 (C6), 133.7 (C4), 123.0 (C1), 122.6 (C2), 121.8 (C3), 117.0 (C5), 47.9 (C9), 46.4 (C7), 22.1 (C8).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3421 (w), 1591 (m), 1577 (m), 1463 (s), 1378 (m), 1267 (m), 1160 (s), 1138 (s), 1085 (m), 1038 (s), 1013 (m), 897 (w), 836 (w), 810 (w), 779 (w), 755 (s), 730 (w), 717 (w).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{S}_2\text{Na}$ (375.39 g/mol) (20)			
ber.:	C: 47.99%	H: 3.76%	N: 3.73%	S: 17.08%
	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{S}_2\text{Na} \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$			
ber.:	C: 43.32%	H: 4.48%	N: 3.37%	S: 15.42%
exp.:	C: 43.13%	H: 4.68%	N: 3.27%	S: 15.89%

5.3.4.3 3,7-Dibrom-*N*-phenothiazindiylpropansulfonat (**21**)



21

14 (326 mg, 398 μmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 ml) gelöst und zu einer Suspension aus Nitrosyltetrafluoroborat (37 mg, 301 μmol) in abs. Dichlormethan (10 ml) gegeben. Es wurde ein schneller Farbwechsel von farblos über violett zu dunkelgrün beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich dieses dunkel-

violett. Der violett gefärbte Feststoff setzte sich zügig ab und die Lösung wurde dekantiert. Der Feststoff wurde dreimal mit abs. Dichlormethan (je 20 ml) suspendiert, jeweils dekantiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 66 mg (138 μ mol, 46%) dunkelviolett gefärbter Feststoff.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Produktes konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren aufgenommen werden.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3092 (m), 2998 (m), 2888 (m), 2524 (m), 2202 (m), 1562 (m), 1519 (m), 1478 (w), 1457 (s), 1385 (m), 1381 (m), 1340 (w), 1307 (w), 1274 (m), 1248 (s), 1233 (s), 1191 (m), 1160 (s), 1084 (s), 1064 (m), 1008 (s), 850 (m), 805 (s), 786 (m), 741 (m), 719 (m), 694 (m), 673 (w).

UV/Vis (H_2O): λ / nm (ϵ / ($\text{M} \cdot \text{cm}$) $^{-1}$) = 833 (450), 751 (620), 568 (2680), 468 (1060), 381 (950), 310 (4130), 281 (16940), 260 (14420), 224 (12270);

UV/Vis (MeOH): λ / nm (ϵ / ($\text{M} \cdot \text{cm}$) $^{-1}$) = 834 (320), 749 (420), 682 (300), 567 (4820), 470 (1490), 384 (1070), 312 (4000), 281 (26110), 262 (22290), 224 (16290).

ESR: g_{iso} (H_2O , 9.720 GHz, 20.21 mW) = 2.009, B_0 = 345.6 mT;

g_{iso} (MeOH, 9.725 GHz, 20.21 mW) = 2.009, B_0 = 345.7 mT.

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NBr}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (478.19 g/mol) (**21**)

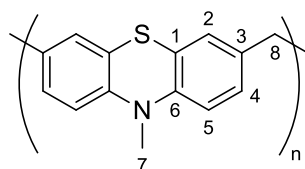
ber.: C: 37.68% H: 2.53% N: 2.93% S: 13.41%

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NBr}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

ber.: C: 35.66% H: 2.99% N: 2.77% S: 12.69%

exp.: C: 35.71% H: 2.60% N: 2.98% S: 12.35%

5.3.5 Synthese eines *N*-Methylphenothiazin-Polymers (**22**) und dessen Oxidation (**23**)



22

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *Watarai* durchgeführt.^[218]

N-Methylphenothiazin (996 mg, 4.67 mmol) und Paraformaldehyd (146 mg, 4.86 mmol) wurden in Dioxan (15 ml) suspendiert und für 10 min entgast. Schwefelsäure (96%ig, 0.25 ml,

460 mg, 4.50 mmol) wurde hinzuge tropft und kurz intensiv gerührt. Dabei löste sich die Suspension unter Bildung roter Schlieren. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h ohne Rühren unter dem Reaktionseigendruck auf 90 °C erwärmt. Es bildete sich eine lilagrün gefärbte Suspension. Diese wurde zu stark gerührtem Methanol (600 ml) gegeben und für 16 h kräftig gerührt. Der feine, farblose Feststoff wurde filtriert und in dest. Wasser (500 ml) für 2 h gerührt. Der Feststoff wurde erneut filtriert, mit Diethylether (100 ml) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 753 mg (3.34 mmol, 74%) farbloser Feststoff.

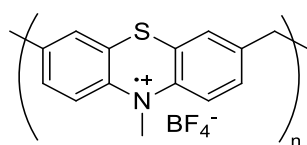
^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 142 (C6), 134 (C3), 126 (C1 / C2 / C4), 112 (C5), 38 (C8), 33 (C7).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (w), 2876 (w), 2810 (w), 1606 (w), 1503 (w), 1464 (s), 1407 (m), 1329 (m), 1289 (m), 1252 (m), 1149 (m), 1127 (m), 1117 (m), 1109 (m), 1084 (w), 1046 (w), 926 (w), 871 (w), 833 (m), 801 (m), 744 (m), 690 (w).

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 855, 555, 321, 248.

CV (GC-Elektrode, DCM / $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): E^{ox} = 0.45 V vs. Ag / Ag^+ .

Elementaranalyse:	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NS}$ (225.31 g/mol) (22)			
ber.:	C: 74.63%	H: 4.92%	N: 6.22%	S: 14.23%
	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NS} \cdot 0.12 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$			
ber.:	C: 73.73%	H: 5.11%	N: 5.94%	S: 13.59%
exp.:	C: 73.52%	H: 4.96%	N: 5.99%	S: 13.79%



23

Es wurde **22** (498 mg, 2.21 mmol) in abs. Dichlormethan (20 ml) aufgenommen, dabei färbte sich die Suspension grün und Nitrosyltetrafluoroborat (260 mg, 2.11 mmol) wurde hinzugegeben. Nach 10 min wurde ein Farbumschlag zu dunkellila beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der schwarz gefärbte Feststoff wurde mit Diethylether (100 ml) gewaschen. Der Feststoff wurde wieder

unter Schutzgas gebracht und dreimal mit abs. Diethylether (je 50 ml) mittels Ultraschall aufgereinigt. Die Lösung wurde verworfen und der Feststoff bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 480 mg (1.54 mmol, 73%) schwarz gefärbter Feststoff.

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3502 \text{ (w)}, 1673 \text{ (w)}, 1635 \text{ (w)}, 1590 \text{ (m)}, 1542 \text{ (m)}, 1457 \text{ (s)}, 1332 \text{ (m)}, 1283 \text{ (m)}, 1264 \text{ (m)}, 1220 \text{ (m)}, 1155 \text{ (m)}, 1126 \text{ (m)}, 1106 \text{ (m)}, 1097 \text{ (m)}, 1067 \text{ (m)}, 1048 \text{ (s)}, 1027 \text{ (s)}, 934 \text{ (m)}, 897 \text{ (m)}, 806 \text{ (m)}, 749 \text{ (m)}, 745 \text{ (m)}, 734 \text{ (m)}.$

ESR: g_{iso} (Feststoff, 9.783 GHz, 0.0202 mW) = 2.007, $B_0 = 348.49 \text{ mT}$.

Elementaranalyse:	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NSBF}_4$ (312.11 g/mol) (23)			
ber.:	C: 53.88%	H: 3.55%	N: 4.49%	S: 10.27%
	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NSBF}_4 \cdot 0.2 \text{ H}_2\text{O}$			
ber.:	C: 53.26%	H: 3.64%	N: 4.44%	S: 10.15%
exp.:	C: 53.40%	H: 3.80%	N: 4.49%	S: 10.27%

5.3.6 Synthese von SBA-15 (**24**)

SBA-15 wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *Chen et al.* synthetisiert.^[226]

Pluronic® P-123 ($M = 5800 \text{ g/mol}$, 20.1 g, 3.47 mmol) wurde in Salzsäure (2 M, 800 g, 1.66 mol) suspendiert und bei 35 °C für 16 h gerührt, dabei bildete sich eine Lösung. Zu dieser Lösung wurde Tetraethoxysilan (44.7 ml, 42.0 g, 202 mmol) hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei 35 °C gerührt. Innerhalb von 30 min bildete sich eine farblose Suspension. Anschließend wurde die Suspension für 24 h bei 90 °C statisch erhitzt. Die Suspension wurde filtriert (Glasfilternutsche 250 ml, P4) und mit dest. Wasser (500 ml) nachgewaschen, bis die Schaumbildung nachließ. Der Feststoff wurde danach mit Ethanol (200 ml) gewaschen und anschließend für 64 h in saurer ethanolischer Lösung (HCl : Ethanol = 2 : 100, 0.235 M, 1.5 l) zum Sieden erhitzt. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff zwei weitere Male in saurer ethanolischer Lösung (HCl : Ethanol = 2 : 100, 0.235 M, 1.0 l) für 24 h zum Sieden erhitzt. Der Feststoff wurde mit Diethylether (500 ml) gewaschen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und bei 350 °C für 26 h kalziniert (Schema 25).

Ausbeute: 12.1 g (37.6 mmol, 93%) farbloser Feststoff.

nach Extraktion:

Elementaranalyse: $(\text{SiO}_2)_4(\text{SiO}_3\text{H}_2)_2(\text{SiO}_3\text{C}_4\text{H}_{10})$ (530.75 g/mol) (**SBA-15_{extr}**)

ber.: C: 9.05% H: 2.66% N: 0.00%

exp.: C: 8.97% H: 2.54% N: 0.00%

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 75 (Templat), 72 (Templat), 67 (Templat), 58 (OEt), 14 (OEt).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -94 (Q^2), -104 (Q^3), -114 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.69, 1.35, 1.58$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3289$ (w), 2976 (w), 2899 (w), 1638 (w), 1456 (w), 1378 (w), 1349 (w), 1051 (s), 958 (m), 881 (m), 798 (m).

nach Kalzinieren:

Elementaranalyse: $(\text{SiO}_2)_4(\text{SiO}_3\text{H}_2)$ (318.44 g/mol) (**SBA-15**)

ber.: C: 0.00% H: 0.63% N: 0.00%

exp.: C: <0.3% H: 0.65% N: 0.00%

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): kein Kohlenstoffsignal detektierbar.

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -95 (Q^2), -105 (Q^3), -116 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.71, 1.35, 1.58$.

BET-Oberfläche: 1091 m^2/g , mittlerer Porendurchmesser: 58.6 Å.

Porenvolumen: 1.145 cm^3/g .

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2982$ (w), 1054 (s), 967 (m), 957 (m), 804 (m).

5.3.7 Synthese der heterogenen, funktionalisierten Materialien

Die kationischen Reste der verschiedenen Linkersysteme werden im Folgenden mit ihrer Nummerierung der Atome für die NMR-Zuordnung abgebildet:

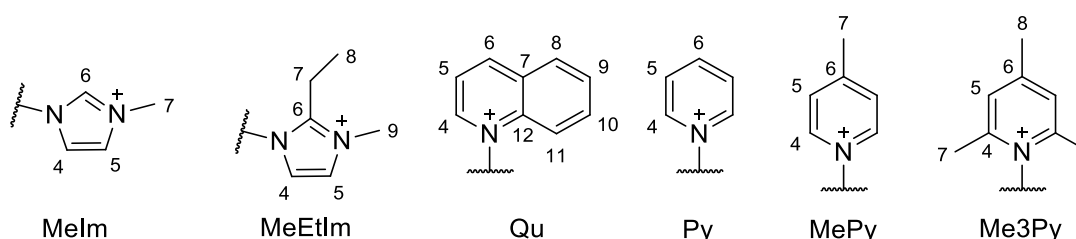
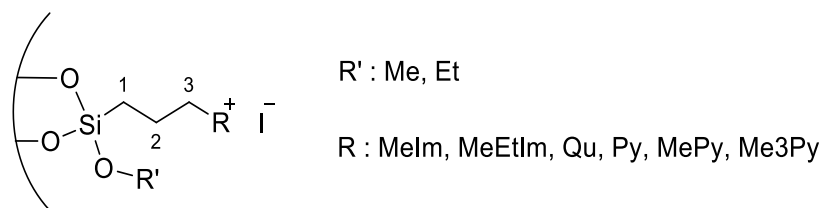


Abb. 166: In der Arbeit verwendete Kationen mit Atomnummerierung für die NMR-Spektren und ihre verwendeten Abkürzungen für die Materialbezeichnungen.

5.3.7.1 Synthese der iodidhaltigen heterogenen Materialien



Allgemeine Vorschrift: Es wurde ein Massenverhältnis von SBA-15 (**24**) zu Linker von 2:1 gewählt. Das zu funktionalisierende Material wurde bei 80 °C im Ölpumpenvakuum für 2 h entgast. Anschließend wurde dieses in reichlich Chloroform suspendiert. Auf die Suspension wurde zum Füllen der Poren mit Lösungsmittel zweimal kurz Vakuum gezogen. Der Linker wurde in trockenem Chloroform gelöst und zur Suspension gegeben. Es wurde erneut kurzzeitig Vakuum auf das Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Normaldruck für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde filtriert und so lange mit Chloroform gewaschen bis die Waschlösung farblos war. Der nun nahezu farblose Feststoff wurde mit reichlich Diethylether gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

SBA-15_{extr}-Melm-I:

Massenverhältnis: SBA-15_{extr} : **3** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 45 : 12,

Masse (**3**) = 2.99 g.

Ausbeute: 7.25 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 11.25% H: 2.50% N: 1.51%

Beladung: 0.539 mmol/g

¹³C-CP-MAS-NMR (125 MHz): δ / ppm = 134 (C6), 120 (C4, C5), 57 (OEt), 49 (C3), 34 (C7), 21 (C2), 15 (OEt), 7 (C1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -52.5 (T¹), -61.0 (T²), -95.6 (Q²), -104.6 (Q³), -113.9 (Q⁴).

XRD: 2 θ / ° = 0.71, 1.34, 1.55.

BET-Oberfläche: 579 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 56.7 Å.

Porenvolumen: 0.759 cm³/g.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3327 (w), 2982 (w), 1571 (w), 1454 (w), 1392 (w), 1164 (m), 1064 (s), 962 (w), 799 (w).

SBA-15-Melm-I

Massenverhältnis: SBA-15 : **4** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 140 : 15,

Masse (**4**) = 2.03 g.

Ausbeute: 5.34 g beige gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 5.91 % H: 1.61 % N: 1.31 %

Beladung: 0.468 mmol/g

^{13}C -CP-MAS (126 MHz): δ / ppm = 136 (C6), 123 (C4, C5), 58 (OEt), 52 (C3), 37 (C7), 23 (C2), 16 (OEt), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS (99 MHz): δ / ppm = -58 (T^2), -96 (Q^2), -105 (Q^3), -114 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.72, 1.36, 1.60$.

BET-Oberfläche: 322 m^2/g , mittlerer Porendurchmesser: 55.1 Å.

Porenvolumen: 0.482 cm^3/g .

TGA: 33 $^\circ\text{C}$ –101 $^\circ\text{C}$ Massenverlust 3.2 wt%, 267 $^\circ\text{C}$ –338 $^\circ\text{C}$ Massenverlust: 14.0 wt%, 538 $^\circ\text{C}$ –625 $^\circ\text{C}$ Massenverlust 1.9 wt%, Gesamtmassenverlust: 18.5 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 229, 295, 365.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3344 (w), 2979 (w), 1575 (w), 1055 (s), 958 (m), 795 (m).

SBA-15-MeEtIm-I:

Massenverhältnis: SBA-15 : **5** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 55 : 20,

Masse (**5**) = 4.01 g.

Ausbeute: 10.42 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 11.00% H: 2.7% N: 1.82%

Beladung: 0.650 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 148 (C6), 122 (C4, C5), 59 (OEt), 50 (C3), 37 (C9), 24 (C2), 17 (OEt, C7), 11 (C8), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -50 (T^1), -95 (Q^2), -105 (Q^3), -113 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.71, 1.34, 1.55$.

TGA: 34 $^\circ\text{C}$ –130 $^\circ\text{C}$ Massenverlust 4.2 wt%, 279 $^\circ\text{C}$ –384 $^\circ\text{C}$ Massenverlust: 13.2 wt%, 580 $^\circ\text{C}$ –644 $^\circ\text{C}$ Massenverlust: 2.8 wt%, Gesamtmassenverlust: 26.9 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 225, 296, 364.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3335 (w), 1049 (s), 1043 (s), 966 (m), 951 (m), 799 (m).

SBA-15-Py-I:

Massenverhältnis: SBA-15 : **7** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 45 : 12,

Masse (**7**) = 2.52 g.

Ausbeute: 6.01 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 9.91% H: 2.11% N: 1.22%

Beladung: 0.871 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 145 (C4, C6), 129 (C5), 62 (C3), 49 (OMe), 24 (C2), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -62 (T²), -71 (T³), -96 (Q²), -105 (Q³), -114 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.71, 1.35, 1.60.

BET-Oberfläche: 306 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 52.7 Å.

Porenvolumen: 0.458 cm³/g.

TGA: 40 °C–117 °C Massenverlust 2.7 wt%, 279 °C–352 °C Massenverlust: 17.8 wt%, Gesamt-massenverlust: 26.5 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 225, 258, 297, 364.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3315 (w), 1634 (w), 1489 (w), 1040 (s), 805 (m), 682 (m).

SBA-15_{extr}-MePy-I:

Massenverhältnis: SBA-15_{extr} : **8** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 156 : 29,

Masse (**8**) = 1.52 g.

Ausbeute: 3.67 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 9.22% H: 1.93% N: 0.97%

Beladung: 0.693 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 158 (C6), 141 (C4), 127 (C5), 60 (C3), 20 (C2, C7), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -62 (T²), -71 (T³), -95 (Q²), -105 (Q³), -115 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.72, 1.36, 1.61.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3344 (w), 1643 (w), 1474 (w), 1047 (s), 951 (m), 948 (m), 799 (m).

SBA-15-MePy-I:

Massenverhältnis: SBA-15 : **8** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 30 : 20,

Masse (**8**) = 3.13 g.

Ausbeute: 7.53 g blassgelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 9.39% H: 1.72% N: 1.07%

Beladung: 0.764 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 158 (C6), 142 (C4), 127 (C5), 61 (C3), 20 (C2, C7), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -61 (T²), -70 (T³), -94 (Q²), -104 (Q³), -113 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.72, 1.38, 1.60.

BET-Oberfläche: 419 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 50.7 Å.

Porenvolumen: 0.569 cm³/g.

TGA: 37 °C–114 °C Massenverlust 4.0 wt%, 279 °C–354 °C Massenverlust: 12.4 wt%, 540 °C–647 °C Massenverlust: 3.6 wt%, Gesamtmassenverlust: 25.8 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 224, 254, 291, 362.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3227 (w), 1643 (w), 1471 (w), 1049 (s), 966 (m), 954 (m), 804 (m), 794 (m).

SBA-15-Me3Py-I:

Massenverhältnis: SBA-15 : **9** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 111 : 11,

Masse (**9**) = 3.94 g.

Ausbeute: 10.54 g beiger Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 11.46% H: 2.31% N: 1.17%

Beladung: 0.835 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 156 (C6), 151 (C4), 126 (C5), 51 (C3), 19 (C2, C7, C8), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -50 (T¹), -61 (T²), -71 (T³), -95 (Q²), -104 (Q³), -114 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.70, 1.35, 1.58.

BET-Oberfläche: 313 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 51.9 Å.

Porenvolumen: 0.475 cm³/g.

TGA: 45 °C–128 °C Massenverlust 3.7 wt%, 276 °C–368 °C Massenverlust: 13.6 wt%, Gesamtmassenverlust: 27.8 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 226, 272, 362.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3317 (w), 1641 (w), 1579 (w), 1474 (w), 1042 (s), 808 (m), 791 (m).

SBA-15-Qu-I:

Massenverhältnis: SBA-15 : **10** : Chloroform : abs. Chloroform = 2 : 1 : 30 : 26,

Masse (**10**) = 3.4 g.

Ausbeute: 7.25 g gelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 6.78% H: 1.40% N: 0.64%

Beladung: 0.457 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 147 (C4, C6), 137 (C10, C12), 130 (C7, C8, C9), 121 (C5) 118 (C11), 58 (C3), 22 (C2), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -53 (T¹), -60 (T²), -93 (Q²), -104 (Q³), -112 (Q⁴).

XRD: $2\theta / ^\circ$ = 0.71, 1.35, 1.57.

BET-Oberfläche: 274 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 54.8 Å.

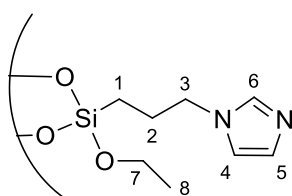
Porenvolumen: 0.502 cm³/g.

TGA: 41 °C–117 °C Massenverlust 3.4 wt%, 262 °C–336 °C Massenverlust: 9.4 wt%, 524 °C–561 °C Massenverlust: 13.5 wt%, Gesamtmassenverlust: 21.1 wt%.

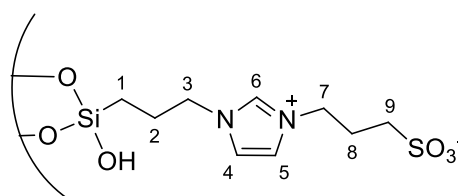
Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 234, 316.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3345 (w), 1629 (w), 1055 (s), 971 (m), 955 (m), 813 (m), 802 (m), 791 (m).

5.3.7.2 Synthese weiterer mittels Grafting funktionalisierter heterogener Materialien



SBA-15_{extr}-Im



SBA-15_{extr}-ImPrSO₃

Für die Synthese von **SBA-15_{extr}-Im** wurde **24_{extr}** (14.40 g) in Toluol (120 ml) suspendiert und dreimal kurz unter Vakuum gerührt. **1** (6.80 g, 25.0 mmol) wurde in abs. Toluol (40 ml) gelöst und zur Suspension geben. Es wurde auf das Reaktionsgemisch zweimal Vakuum gegeben und dieses unter Normaldruck für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die hellbraun gefärbte Suspension wurde filtriert. Der Feststoff wurde mit Toluol (300 ml) und Diethylether (200 ml) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 17.7 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 15.83% H: 2.65% N: 4.59%

Beladung: 1.64 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 135 (C6), 124 (C4), 115 (C5), 56 (C7), 46 (C3), 22 (C2), 14 (C8), 6 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -63 (T²), -70 (T³), -104 (Q³), -112 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.70, 1.33, 1.57.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3246 (w), 2980 (w), 1515 (w), 1450 (w), 1056 (s), 969 (m), 927 (m), 799 (m).

Zur Synthese von **SBA-15_{extr}-ImPrSO₃** wurde **24_{extr}** (701 mg) für 2 h bei 60 °C im Ölpumpen-vakuum entgast, anschließend in Ethanol (30 ml) suspendiert und diese Suspension zweimal kurz unter Vakuum gebracht. Zu dieser wurde **6** (335 mg, 848 μmol) als heiße ethanolische Lösung (Wasser : Ethanol = 2 : 3, 50 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde filtriert, der Feststoff mit dest. Wasser (100 ml) und Diethylether (150 ml) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 857 mg farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 13.42% H: 2.91% N: 3.31% S: 3.62%

Beladung: 1.13 mmol/g

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 134 (C6), 121 (C4, C5), 49 (C3), 47 (C7, C9), 23 (C2, C8), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -60 (T²), -70 (T³), -94 (Q²), -104 (Q³), -113 (Q⁴).

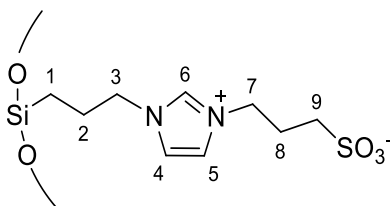
XRD: 2θ / ° = 0.65, 1.26, 1.49.

BET-Oberfläche: 341 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 56.4 Å.

Porenvolumen: 0.496 cm³/g.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3244 (w), 3151 (w), 1641 (w), 1565 (w), 1458 (w), 1138 (m), 1061 (s), 960 (m), 798 (m), 740 (w).

5.3.7.3 Synthese mittels Cokondensation funktionalisierten, heterogenen Materials



SBA-ImPrSO₃

Die Reaktionsbedingungen zur Synthese von **SBA-ImPrSO₃** wurden der Synthesevorschrift von *Hemgesberg et al.* entnommen.^[89]

Pluronic® P-123 (M = 5800 g/mol, 1.68 g, 290 µmol) wurde in Salzsäure (2 M, 12.0 ml, 24.0 mmol) und dest. Wasser (48 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Tetraethoxysilan (3.70 ml, 3.45 g, 16.6 mmol) getropft und auf 40 °C erhitzt. Ammoniumfluorid (5.5 mg, 148 µmol) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei 40 °C gerührt. **6** (635 mg, 1.61 mmol) wurde in Wasser (30 ml) gelöst und zum Reaktionsgemisch getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 90 °C zunächst für 12 h unter Rühren und anschließend 12 h statisch erhitzt. Der Feststoff wurde filtriert und solange mit Wasser gewaschen bis keine Schaumbildung mehr erkennbar war. Anschließend wurde mit saurer ethanolischer Lösung (HCl : Ethanol = 1 : 50, 235 mM, 76.5 ml) für 20 h bei 80 °C extrahiert, abfiltriert und erneut mit saurer ethanolischer Lösung (HCl : Ethanol = 1 : 50, 235 mM, 76.5 ml) für 18 h bei 80 °C extrahiert. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (150 ml) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1.43 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 12.15% H: 2.71% N: 2.77% S: 3.30%

Beladung: 1.03 mmol/g

¹³C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 135 (C6), 121 (C4, C5), 57 (OEt), 50 (C3), 47 (C7, C9), 24 (C2, C8), 15 (OEt), 7 (C1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -60 (T²), -69 (T³), -94 (Q²), -104 (Q³), -114 (Q⁴).

XRD: 2 θ / ° = 0.59, 1.15, 1.35.

BET-Oberfläche: 486 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 65.9 Å.

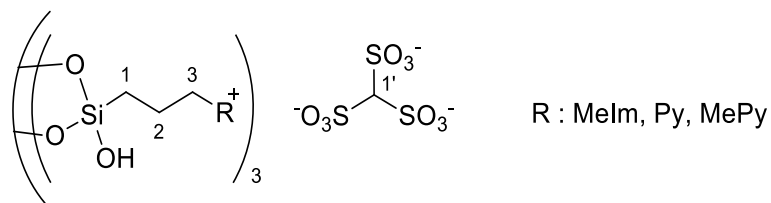
Porenvolumen: 0.725 cm³/g.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3268 (w), 1638 (w), 1564 (w), 1456 (w), 1038 (s), 955 (m), 798 (m).

5.3.8 Ionenaustausch auf den heterogenen Materialien

Zur Quantifizierung des Ionenaustauschs wurde der Iodidgehalt des Filtrats bei der Aufarbeitung der Materialien mittels Potentiometrie bestimmt.

5.3.8.1.1 Ionenaustausch mit Methantrisulfonsäure



Das funktionalisierte iodidhaltige Material wurde für 30 min im Ölpumpenvakuum entgast, anschließend in dest. Wasser suspendiert. Es wurde dreimal kurz Vakuum auf das Reaktionsgemisch gegeben. Methantrisulfonsäure (H_3A) (3 mol/l) wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit dest. Wasser bis pH 7 gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff so lang mit Diethylether gewaschen bis dieser pulverförmig wurde.

SBA-15_{extr}-Melm-A:

Massenverhältnis: **SBA-15_{extr}-Melm-I** : H_3A : Wasser = 1 : 1.93 : 23 : 58,

Masse (**SBA-15_{extr}-Melm-I**) = 4.24 g.

Ausbeute: 3.70 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 6.82% H: 2.15% N: 1.53% S: 1.76%

Beladung Linker: 0.546 mmol/g Beladung Anion: 0.183 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 2.20 mmol \approx 96%.

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 136 (C6), 122 (C4, C5), 88 (C1'), 59 (OEt), 51 (C3), 35 (C7), 22 (C2), 14 (OEt), 8 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -61 (T^2), -69 (T^3), -94 (Q^2), -104 (Q^3), -113 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ$ = 0.67, 1.32, 1.55.

BET-Oberfläche: 538 m^2/g , mittlerer Porendurchmesser: 56.8 Å.

Porenvolumen: 0.739 cm^3/g .

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3261 (w), 1055 (s), 1052 (s), 967 (m), 965 (m), 963 (m), 813 (m), 800 (m).

SBA-15-Py-A:

Massenverhältnis: **SBA-15-Py-I** : H₃A : Wasser = 1 : 1.15 : 24 : 27,

Masse (**SBA-15-Py-I**) = 2.06 g.

Ausbeute: 1.82 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 8.05% H: 2.08% N: 1.09% S: 2.52%

Beladung Linker: 0.778 mmol/g Beladung Anion: 0.262 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 1.11 mmol \approx 62%.

¹³C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 145 (C4, C6), 128 (C5), 89 (C1'), 62 (C3), 24 (C2), 7 (C1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -51 (T¹), -60 (T²), -70 (T³), -94 (Q²), -104 (Q³), -113 (Q⁴).

XRD: $2\theta / ^\circ$ = 0.72, 1.35, 1.60.

BET-Oberfläche: 360 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 49.5 Å.

Porenvolumen: 0.503 cm³/g.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3343 (w), 1638 (w), 1489 (w) 1054 (s), 967 (m), 955 (m), 801 (m), 799 (m),

SBA-15_{extr}-MePy-A:

Massenverhältnis: **SBA-15_{extr}-MePy-I** : H₃A : Wasser = 1 : 1.79 : 26 : 76,

Masse (**SBA-15_{extr}-MePy-I**) = 2.99 g.

Ausbeute: 2.52 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 7.37% H: 1.87% N: 0.81% S: 1.82%

Beladung Linker: 0.578 mmol/g Beladung Anion: 0.189 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 1.83 mmol \approx 88%.

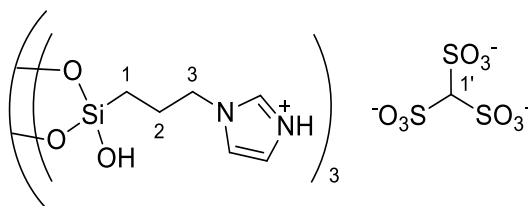
¹³C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 158 (C6), 143 (C4), 128 (C5), 89 (C1'), 60 (C3), 24 (C2), 20 (C7), 8 (C1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -60 (T²), -70 (T³), -94 (Q²), -105 (Q³), -114 (Q⁴).

XRD: $2\theta / ^\circ$ = 0.74, 1.38, 1.60.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3308 (w), 1644 (w), 1060 (s), 958 (m), 813 (m), 802 (m), 797 (m), 793 (m).

5.3.8.1.2 Protonierung von **SBA-15_{extr}-Im**



SBA-15_{extr}-ImH-A

SBA-15_{extr}-Im (1029 mg) wurde für 90 min im Ölpumpenvakuum entgast und anschließend in dest. Wasser (40 ml) suspendiert. Auf die Suspension wurde dreimal kurz Vakuum gegeben. Methantrisulfonsäure (3 mol/l, 2.8 ml, 8.40 mmol) wurde hinzugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und mit dest. Wasser pH-neutral gewaschen. Der Feststoff wurde mit Diethylether (200 ml) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 978 mg farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 11.57% H: 2.76% N: 3.89% S: 4.09%

Beladung Linker: 1.39 mmol/g Beladung Anion: 0.425 mmol/g

¹³C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 135 (C6), 118 (C4, C5), 88 (C1'), 49 (C3), 21 (C2), 7 (C1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -62 (T²), -72 (T³), -95 (Q²), -105 (Q³), -114 (Q⁴).

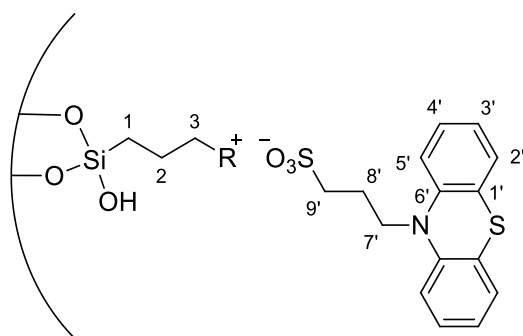
XRD: $2\theta / ^\circ = 0.69, 1.30, 1.55$.

BET-Oberfläche: 326 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 49.3 Å.

Porenvolumen: 0.486 cm³/g.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3148$ (w), 1046 (s), 1026 (s), 960 (m), 949 (m), 822 (m), 805 (m), 789 (m).

5.3.8.2 Ionenaustausch mit Natrium-*N*-phenothiazinylpropansulfonat



R : Melm, MeEtIm, Py, MePy, Me3Py, Qu

Das iodidhaltige funktionalisierte Material wurde für 30 min im Ölpumpenvakuum entgast, anschließend in methanolischer Lösung (Methanol : Wasser = 1 : 1) suspendiert und dreimal kurz Vakuum auf die Suspension gezogen. **11** wurde in methanolischer Lösung (Methanol : Wasser = 1 : 1) gelöst und zur Suspension gegeben. Auf das Reaktionsgemisch wurde erneut zweimal kurz Vakuum gezogen und anschließend bei Normaldruck für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit reichlich methanolischer Lösung (Methanol : Wasser = 1 : 1) und reichlich Diethylether gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

SBA-15-Melm-PHTSO₃:

Massenverhältnis: **SBA-15-Melm-I** : **11** : Methanol : Wasser = 5.1 : 1 : 282 : 357,

Masse (**11**) = 406 mg.

Ausbeute: 2.10 g beige gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 8.23% H: 1.57% N: 1.46% S: 1.67%

Beladung Linker: 0.391 mmol/g Beladung Anion: 0.260 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 0.76 mmol \approx 78%.

¹³C-CP-MAS (126 MHz): δ / ppm = 145 (C6'), 135 (C6), 123 (C4, C5, C1', C2', C3', C4'), 115 (C5'), 51 (C3, C7', C9'), 35 (C7), 22 (C2, C8'), 8 (C1).

²⁹Si-CP-MAS (99 MHz): δ / ppm = -62 (T²), -72 (T³), -95 (Q²), -104 (Q³), -114 (Q⁴).

XRD: $2\theta / ^\circ$ = 0.71, 1.35, 1.58.

BET-Oberfläche: 313 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 53.5 Å.

Porenvolumen: 0.454 cm³/g.

TGA: 44 °C–125 °C Massenverlust 3.2 wt%, 262 °C–329 °C Massenverlust: 3.3 wt%, 389 °C–455 °C Massenverlust: 3.5 wt%, 563 °C–674 °C Massenverlust 3.8 wt%, Gesamt-massenverlust: 20.1 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 208, 253, 311.

CV (GC-Elektrode, DCM / ^tBu₄NPF₆): E^{ox} = 0.60 V vs. Ag / Ag⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3285 (w), 1462 (w), 1054 (s), 970 (m), 953 (m), 812 (m), 799 (m).

SBA-15-MeEtIm-PHTSO₃:

Massenverhältnis: **SBA-15-MeEtIm-I** : **11** : Methanol : Wasser = 4.2 : 1 : 78 : 99,

Masse (**11**) = 1.01 g.

Ausbeute: 4.27 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 12.41% H: 2.32% N: 1.86% S: 2.57%

Beladung Linker: 0.463 mmol/g Beladung Anion: 0.401 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 1.46 mmol \approx 53%.

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 145 (C6, C6'), 125 (C2', C4'), 122 (C4, C5, C1', C3'), 115 (C5'), 47 (C3, C97', C9'), 33 (C9), 20 (C2, C8') 14 (C7, C8), 6 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -63 (T²), -74 (T³), -96 (Q²), -106 (Q³), -115 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.72, 1.34, 1.58.

TGA: 47 °C–129 °C Massenverlust 4.0 wt%, 276 °C–333 °C Massenverlust: 2.9 wt%, 389 °C–460 °C Massenverlust: 5.9 wt%, 582 °C–679 °C Massenverlust 5.3 wt%, Gesamt-massenverlust: 26.4 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 211, 252, 313.

CV (GC-Elektrode, DCM / $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{1/2}^{\text{ox}}$ = 0.33 V vs. Ag / Ag⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3282 (w), 1461 (w), 1048 (s), 1038 (s), 968 (m), 962 (m), 953 (m), 829 (m), 808 (m), 795 (m), 789 (m).

SBA-15-Py-PHTSO3:

Massenverhältnis: **SBA-15-Py-I : 11** : Methanol : Wasser = 1.5 : 1 : 17 : 22,

Masse (**11**) = 908 mg.

Ausbeute: 1.42 g gelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 16.92% H: 2.45% N: 1.76% S: 3.79%

Beladung Linker: 0.666 mmol/g Beladung Anion: 0.591 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 2.20 mmol \approx 62%.

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 143 (C4, C6, C6'), 126 (C5, C2', C4'), 122 (C1', C3'), 115 (C5'), 62 (C3), 47 (C9'), 43 (C7'), 23 (C2, C8'), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -61 (T²), -70 (T³), -94 (Q²), -104 (Q³), -113 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.70, 1.34, 1.57.

BET-Oberfläche: 227 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 46.7 Å.

Porenvolumen: 0.336 cm³/g.

TGA: 39 °C–114 °C Massenverlust 2.6 wt%, 278 °C–340 °C Massenverlust: 11.2 wt%, 529 °C–630 °C Massenverlust: 8.3 wt%, Gesamt-massenverlust: 32.9 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 209, 255, 316.

CV (GC-Elektrode, DCM / $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{1/2}^{\text{ox}}$ = 0.43 V vs. Ag / Ag⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3199 (w), 1635 (w), 1489 (w), 1461 (w), 1053 (s), 1044 (s), 963 (m), 959 (m), 809 (m), 801 (m), 792 (m), 770 (m), 754 (m), 681 (w).

SBA-15-MePy-PHTSO3:

Massenverhältnis: **SBA-15-MePy-I : 11** : Methanol : Wasser = 1.8 : 1 : 18 : 23,

Masse (**11**) = 1.78 g.

Ausbeute: 3.35 g grau gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 16.86% H: 2.39% N: 1.93% S: 3.69%

Beladung Linker: 0.802 mmol/g Beladung Anion: 0.575 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 1.41 mmol \approx 58%.

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 158 (C6), 141 (C4, C6'), 126 (C5, C2', C4'), 121 (C1', C3'), 115 (C5'), 60 (C3), 46 (C9'), 44 (C7'), 21 (C2, C7, C8'), 7 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -61 (T²), -93 (Q²), -105 (Q³), -114 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.71, 1.35, 1.57.

BET-Oberfläche: 304 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 46.9 Å.

Porenvolumen: 0.415 cm³/g.

TGA: 43 °C–120 °C Massenverlust 2.9 wt%, 291 °C–327 °C Massenverlust: 4.2 wt%, 506 °C–635 °C Massenverlust: 11.9 wt%, Gesamtmassenverlust: 30.9 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 209, 254, 311, 650.

CV (GC-Elektrode, DCM / ^tBu₄NPF₆): $E_{1/2}^{\text{ox}}$ = 0.44 V vs. Ag / Ag⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3280 (w), 1642 (w), 1461 (w), 1056 (s), 1040 (s), 970 (m), 960 (m), 816 (m), 810 (m), 801 (m), 759 (m), 751 (m).

SBA-15-Me3Py-PHTSO3:

Massenverhältnis: **SBA-15-Me3Py-I : 11** : Methanol : Wasser = 3.3 : 1 : 51 : 65,

Masse (**11**) = 620 mg.

Ausbeute: 2.25 g farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 15.44% H: 2.44% N: 1.38% S: 3.07%

Beladung Linker: 0.506 mmol/g Beladung Anion: 0.479 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 1.24 mmol \approx 73%.

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 154 (C6), 150 (C4), 142 (C6'), 125 (C5, C2', C4'), 120 (C1', C3'), 113 (C5'), 49 (C3), 45 (C9'), 43 (C7'), 17 (C2, C7, C8, C8'), 6 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -61 (T^2), -71 (T^3), -95 (Q^3), -104 (Q^3), -114 (Q^4).

XRD: 2θ / ° = 0.70, 1.34, 1.57.

BET-Oberfläche: 266 m^2/g , mittlerer Porendurchmesser: 49.4 Å.

Porenvolumen: 0.399 cm^3/g .

TGA: 37 °C–125 °C Massenverlust 3.2 wt%, 274 °C–685 °C Massenverlust: 25.0 wt%, Gesamt-massenverlust: 31.1 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 206, 255, 313.

CV (GC-Elektrode, DCM / $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.44$ V vs. Ag / Ag^+ .

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3300 (w), 1641 (w), 1461 (w), 1060 (s), 1053 (s), 965 (m), 809 (m), 802 (m), 795 (m), 784 (m), 775 (m), 764 (m), 753 (m).

SBA-15-Qu-PHTSO3:

Massenverhältnis: **SBA-15-Qu-I : 11** : Methanol : Wasser = 6 : 1 : 49 : 61,

Masse (**11**) = 407 mg.

Ausbeute: 2.52 g hell braun gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 10.73% H: 1.70% N: 0.95% S: 1.78%

Beladung Linker: 0.400 mmol/g Beladung Anion: 0.278 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 0.78 mmol \approx 70%.

^{13}C -CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 146 (C4, C6, C6'), 135 (C10, C12), 128 (C7, C8, C9, C2', C4'), 120 (C5, C1', C3') 115 (C11, C5'), 58 (C3), 47(C9'), 41 (C7'), 21 (C2, C8'), 6 (C1).

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -63 (T^2), -74 (T^3), -95 (Q^2), -105 (Q^3), -115 (Q^4).

XRD: 2θ / ° = 0.71, 1.35, 1.59.

BET-Oberfläche: 261 m^2/g , mittlerer Porendurchmesser: 53.5 Å.

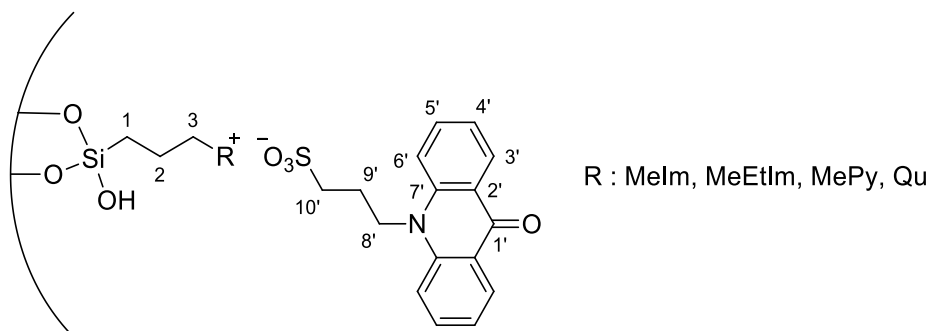
Porenvolumen: 0.398 cm^3/g .

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 204, 236, 256, 316.

CV (GC-Elektrode, DCM / $^t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E^{\text{ox}} = 0.52$ V vs. Ag / Ag^+ .

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3288 (w), 1461 (w), 1058 (s), 1053 (s), 1044 (s), 1040 (s), 966 (m), 959 (m), 815 (m), 809 (m), 804 (m), 796 (m), 772 (m).

5.3.8.3 Ionenaustausch mit Natrium-*N*-acridonylpropansulfonat



Das iodidhaltige funktionalisierte Material wurde für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum entgast und in methanolischer Lösung (Methanol : Wasser = 1 : 1) suspendiert. Auf die Suspension wurde dreimal kurz Vakuum gezogen. **16** wurde unter Erwärmen in methanolischer Lösung (Methanol : Wasser = 1 : 1) gelöst und zur Suspension gegeben. Auf das Reaktionsgemisch wurde erneut zweimal Vakuum gegeben und anschließend für 68 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit methanolischer Lösung (Methanol : Wasser = 1 : 1) und anschließend bis keine Fluoreszenz in der Waschlösung beobachtet wurde mit dest. Wasser (mind. 2 l) gewaschen. Der blassgelbe Feststoff wurde mit Diethylether in einen pulvrigen Zustand gebracht und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

SBA-15-Melm-AcrSO₃:

Massenverhältnis: **SBA-15-Melm-I** : **16** : Methanol : Wasser = 4.7 : 1 : 270 : 340,

Masse (**16**) = 323 mg.

Ausbeute: 1.25 g blassgelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 6.18% H: 1.57% N: 1.22% S: 0.90%

Beladung Linker: 0.295 mmol/g Beladung Anion: 0.281 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 0.59 mmol ≈ 83%.

¹³C-CP-MAS (126 MHz): δ / ppm = 140 (C7'), 134 (C6, C5'), 128 (C3), 122 (C4, C5, C2), 115 (C6') 50 (C3, C10'), 47 (C8'), 35 (C7), 21 (C2, C9'), 7 (C1).

²⁹Si-CP-MAS (99 MHz): δ / ppm = -62 (T²), -96 (Q²), -105 (Q³), -115 (Q⁴).

XRD: 2 θ / ° = 0.72, 1.38, 1.60.

TGA: 35 °C–132 °C Massenverlust 3.4 wt%, 383 °C–486 °C Massenverlust: 4.8 wt%, Gesamt-massenverlust: 12.1 wt%.

Festkörper-Fluoreszenz: λ_{em} / nm = 217, 304, 258, 339.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3404 (w), 1613 (w), 1488 (w), 1054 (s), 1049 (s), 975 (m), 967 (m), 958 (m), 818 (m), 804 (m), 791 (m).

SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃:

Massenverhältnis: **SBA-15-MeEtIm-I : 16** : Methanol : Wasser = 4.5 : 1 : 125 : 158,

Masse (**16**) = 221 mg.

Ausbeute: 953 mg blassgelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 6.60% H: 1.80% N: 1.25% S: 0.70%

Beladung Linker: 0.337 mmol/g Beladung Anion: 0.218 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 0.59 mmol \approx 91%.

¹³C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 147 (C6), 140 (C7'), 135 (C5') 120 (C4, C5, C3', C4'), 115 (C6') 47 (C3, C8', C10'), 33 (C9), 22 (C2, C9'), 15 (C7, C8), 7 (C1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -61 (T²), -71 (T³), -94 (Q²), -104 (Q³), -114 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.70, 1.34, 1.58.

TGA: 33 °C–130 °C Massenverlust 3.6 wt%, 376 °C–438 °C Massenverlust: 4.1 wt%, 538 °C–621 °C Massenverlust 1.9 wt%, Gesamtmassenverlust: 15.8 wt%.

Festkörper-Fluoreszenz: λ_{em} / nm = 451.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3364 (w), 1623 (w), 1499 (w), 1051 (s), 1039 (s), 1031 (s), 975 (m), 964 (m), 948 (m), 820 (m), 813 (m), 805 (m), 797 (m), 785 (m).

SBA-15-MePy-AcrSO₃:

Massenverhältnis: **SBA-15-MePy-I : 16** : Methanol : Wasser = 3.6 : 1 : 318 : 403,

Masse (**16**) = 273 mg.

Ausbeute: 953 mg blassgelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 6.57% H: 1.78% N: 0.87% S: 0.50%

Beladung: 0.465 mmol/g Beladung Anion: 0.156 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 0.52 mmol \approx 69%.

¹³C-CP-MAS-NMR (126 MHz): δ / ppm = 159 (C6), 142 (C4, C7'), 127 (C5), 61 (C3), 47 (C10', C8'), 20 (C2, C7, C9'), 6 (C1).

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -60 (T²), -95 (Q²), -104 (Q³), -115 (Q⁴).

XRD: 2θ / ° = 0.69, 1.37, 1.60.

TGA: 33 °C–133 °C Massenverlust 4.1 wt%, 266 °C–593 °C Massenverlust: 8.5 wt%, Gesamtmassenverlust: 15.2 wt%.

Festkörper-Fluoreszenz: $\lambda_{\text{em}} / \text{nm} = 433, 449$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3293 (\text{w}), 1645 (\text{w}), 1052 (\text{s}), 1046 (\text{s}), 980 (\text{m}), 964 (\text{m}), 957 (\text{m}), 800 (\text{m}), 791 (\text{m}), 776 (\text{m})$.

SBA-15-Qu-AcrSO₃:

Massenverhältnis: **SBA-15-Qu-I : 16** : Methanol : Wasser = 4.5 : 1 : 70 : 89,

Masse (**16**) = 336 mg.

Ausbeute: 1.45 g blassgelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 7.45% H: 1.55% N: 0.70% S: 0.67%

Beladung Linker: 0.291 mmol/g Beladung Anion: 0.209 mmol/g

Quantitative Bestimmung des Iodidaustrags aus dem Material: 0.48 mmol \approx 70%.

¹³C-CP-MAS-NMR (126 MHz): $\delta / \text{ppm} = 149 (\text{C4, C6}), 141 (\text{C7}'), 137 (\text{C10, C12, C5}'), 131 (\text{C7, C8, C9, C3}'), 122 (\text{C5, C4}'), 117 (\text{C11, C6}'), 57 (\text{C3}), 48 (\text{C10}'), 43 (\text{C8}'), 23 (\text{C2, C9}'), 8 (\text{C1})$.

²⁹Si-CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta / \text{ppm} = -62 (\text{T}^1), -73 (\text{T}^3), -95 (\text{Q}^2), -105 (\text{Q}^3), -114 (\text{Q}^4)$.

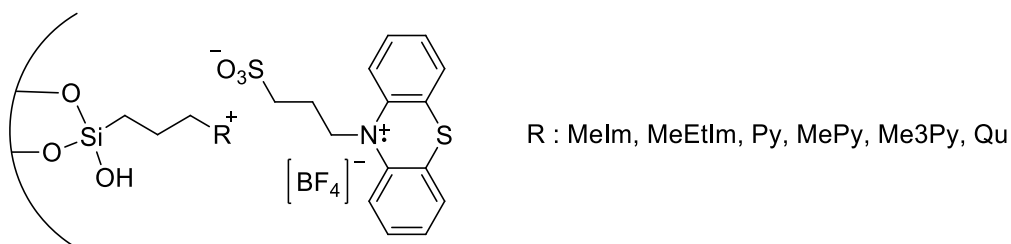
XRD: $2\theta / ^\circ = 0.71, 1.35, 1.59$.

TGA: 33 °C–134 °C Massenverlust 3.1 wt%, 327 °C–400 °C Massenverlust: 4.0 wt%, 532 °C–630 °C Massenverlust 2.9 wt%, Gesamtmassenverlust: 16.1 wt%.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3312 (\text{w}), 1607 (\text{w}), 1055 (\text{s}), 1047 (\text{s}), 978 (\text{m}), 967 (\text{m}), 960 (\text{m}), 951 (\text{m}), 808 (\text{m}), 800 (\text{m}), 779 (\text{m})$.

5.3.9 Oxidation des Phenothiazinbausteins auf dem heterogenen Material

5.3.9.1 Verwendung von Nitrosyltetrafluoroborat als Oxidationsmittel



Das zu oxidierende heterogene Material wurde für 2 h im warmen Wasserbad im Ölpumpenvakuum entgast, danach in abs. Dichlormethan suspendiert. Anschließend wurde auf die

Suspension dreimal kurz Vakuum gezogen. Nitrosyltetrafluoroborat wurde zur Suspension gegeben und diese wurde für 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbte sich diese dunkelrot. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan und Diethylether gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

SBA-15-Melm-PHTSO3-BF4:

Massenverhältnis: **SBA-15-Melm-PHTSO3** : NOBF_4 : abs. Dichlormethan = 1 : 0.06 : 32,

Masse (**SBA-15-Melm-PHTSO3**) = 1.03 g.

Ausbeute: 989 mg grau gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 7.88% H: 1.45% N: 1.45% S: 1.70%

Beladung Linker: 0.385 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.265 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): -69 (T^3), -105 (Q^3), -113 (Q^4);

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): -114 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.72, 1.38, 1.62$.

BET-Oberfläche: $294 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser: 56.6 \AA .

Porenvolumen: $0.452 \text{ cm}^3/\text{g}$.

TGA: 33°C – 86°C Massenverlust 1.4 wt%, 276°C – 415°C Massenverlust: 7.7 wt%, 499°C – 617°C Massenverlust 3.9 wt%, Gesamtmassenverlust: 18.1 wt%.

Festkörper-UV/Vis: $\lambda / \text{nm} = 234, 271, 300, 343, 515, 790, 860$.

ESR: g_{iso} (9.764 GHz, 20.17 mW) = 2.007, $B_0 = 347.6 \text{ mT}$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3283$ (w), 1462 (w), 1065 (s), 1058 (s), 1051 (s), 982 (m), 975 (m), 967 (m), 957 (m), 935 (m), 818 (m), 807 (m), 801 (m), 794 (m), 761 (w).

SBA-15-MeEtIm-PHTSO3-BF4:

Massenverhältnis: **SBA-15-MeEtIm-PHTSO3** : NOBF_4 : abs. Dichlormethan = 1 : 0.05 : 53,

Masse (**SBA-15-MeEtIm-PHTSO3**) = 1.00 g.

Ausbeute: 984 mg rosafarbener Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 11.80% H: 1.95% N: 1.98% S: 2.45%

Beladung Linker: 0.515 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.382 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): -63 (T^2), -106 (Q^3), -112 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.71, 1.35, 1.57$.

TGA: $33\text{ }^\circ\text{C}$ – $109\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust $1.7\text{ wt}\%$, $267\text{ }^\circ\text{C}$ – $340\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust: $4.4\text{ wt}\%$, $376\text{ }^\circ\text{C}$ – $431\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust $4.6\text{ wt}\%$, $520\text{ }^\circ\text{C}$ – $633\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust $6.1\text{ wt}\%$, $723\text{ }^\circ\text{C}$ – $804\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust $2.4\text{ wt}\%$, Gesamtmassenverlust: $26.1\text{ wt}\%$.

Festkörper-UV/Vis: $\lambda / \text{nm} = 236, 268, 301, 342, 515, 780, 821, 872$.

ESR: g_{iso} (9.739 GHz, 2.017 mW) = 2.007, $B_0 = 346.1\text{ mT}$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3318$ (w), 1590 (w), 1537 (w), 1464 (w), 1054 (s), 1044 (s), 968 (m), 962 (m), 813 (m), 801 (m), 792 (m), 780 (m), 756 (m).

SBA-15-Py-PHTSO3-BF4:

Massenverhältnis: **SBA-15-Py-PHTSO3** : NOBF_4 : abs. Dichlormethan = 1 : 0.15 : 26,

Masse (**SBA-15-Py-PHTSO3**) = 504 mg.

Ausbeute: 485 mg braun gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 13.02% H: 2.10% N: 1.73% S: 2.54%

Beladung Linker: 0.839 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.396 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): -69 (T^3), -104 (Q^3), -114 (Q^4).

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): -68 (T^3), -102 (Q^3), -113 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.65, 1.33, 1.55$.

BET-Oberfläche: $220\text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser: 56.3 \AA .

Porenvolumen: $0.383\text{ cm}^3/\text{g}$.

TGA: $49\text{ }^\circ\text{C}$ – $107\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust $2.3\text{ wt}\%$, $297\text{ }^\circ\text{C}$ – $381\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust: $12.3\text{ wt}\%$, $499\text{ }^\circ\text{C}$ – $619\text{ }^\circ\text{C}$ Massenverlust: $6.4\text{ wt}\%$, Gesamtmassenverlust: $32.2\text{ wt}\%$.

Festkörper-UV/Vis: $\lambda / \text{nm} = 216, 258, 282, 338, 825$.

ESR: g_{iso} (9.710 GHz, 0.638 mW) = 2.007, $B_0 = 345.6\text{ mT}$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1636$ (w), 1493 (w), 1466 (w), 1058 (s), 806 (m), 799 (m), 791 (m), 684 (w), 669 (w), 663 (w).

SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4:

Massenverhältnis: **SBA-15-MePy-PHTSO3** : NOBF₄ : abs. Dichlormethan = 1 : 0.07 : 40,

Masse (**SBA-15-MePy-PHTSO3**) = 1.10 g.

Ausbeute: 1.05 g rotbraun gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 15.80% H: 2.23% N: 1.53% S: 3.58%

Beladung Linker: 0.534 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.558 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ¹³C-MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

²⁹Si-MAS-NMR (99 MHz): -70 (T³), -105 (Q³), -113 (Q⁴).

XRD: 2 θ / ° = 0.70, 1.34, 1.58.

BET-Oberfläche: 238 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 48.1 Å.

Porenvolumen: 0.369 cm³/g.

TGA: 46 °C–613 °C Massenverlust 24.7 wt%, Gesamtmassenverlust: 25.9 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 231, 268, 300, 343, 516, 785, 871.

ESR: g_{iso} (9.771 GHz, 0.02017 mW) = 2.008, B₀ = 347.7 mT.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 1644 (w), 1588 (w), 1462 (w), 1055 (s), 1047 (s), 973 (m), 969 (m), 961 (m), 825 (m), 809 (m), 800 (m), 795 (m), 786 (m), 776 (m), 764 (m).

Massenverhältnis: **SBA-15-MePy-PHTSO3** : NOBF₄ : abs. Dichlormethan = 1 : 0.14 : 53,

Masse (**SBA-15-MePy-PHTSO3**) = 1.01 g.

Ausbeute: 982 mg weinrot gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 15.48% H: 2.01% N: 1.57% S: 3.70%

Beladung Linker: 0.544 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.577 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ¹³C-MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

²⁹Si-MAS-NMR (99 MHz): -67 (T³), -102 (Q³), -112 (Q⁴).

XRD: 2 θ / ° = 0.69, 1.35, 1.58.

BET-Oberfläche: 230 m²/g, mittlerer Porendurchmesser: 53.4 Å.

Porenvolumen: 0.384 cm³/g.

TGA: 43 °C–606 °C Massenverlust 30.4 wt%, Gesamtmassenverlust: 34.5 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 226, 255, 300, 346, 516, 790, 883.

ESR: g_{iso} (9.780 GHz, 6.377 mW) = 2.007, B₀ = 348.2 mT.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1642 \text{ (w)}, 1465 \text{ (w)}, 1062 \text{ (s)}, 1053 \text{ (s)}, 967 \text{ (m)}, 828 \text{ (m)}, 814 \text{ (m)}, 803 \text{ (m)}, 760 \text{ (m)}$.

SBA-15-Me3Py-PHTSO3-BF4:

Massenverhältnis: **SBA-15-Me3Py-PHTSO3** : NOBF_4 : abs. Dichlormethan = 1 : 0.11 : 58,

Masse (**SBA-15-Me3Py-PHTSO3**) = 694 mg.

Ausbeute: 671 mg lila farbender Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 13.00% H: 2.03% N: 1.36% S: 2.12%

Beladung Linker: 0.640 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.331 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $-104 \text{ (Q}^3\text{)}, -113 \text{ (Q}^4\text{)}$.

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): $-70 \text{ (T}^3\text{)}, -102 \text{ (Q}^3\text{)}, -112 \text{ (Q}^4\text{)}$.

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.64, 1.35, 1.53$.

BET-Oberfläche: $281 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser: 56.7 \AA .

Porenvolumen: $0.467 \text{ cm}^3/\text{g}$.

TGA: 41°C – 264°C Massenverlust 4.9 wt%, 264°C – 336°C Massenverlust: 6.0 wt%, 450°C – 637°C Massenverlust 10.7 wt%, Gesamtmassenverlust: 28.1 wt%.

Festkörper-UV/Vis: $\lambda / \text{nm} = 227, 270, 299, 343, 515, 885$.

ESR: g_{iso} (9.784 GHz, 6.377 mW) = 2.007, $B_0 = 348.5 \text{ mT}$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1642 \text{ (w)}, 1583 \text{ (w)}, 1464 \text{ (w)}, 1056 \text{ (s)}, 963 \text{ (m)}, 838 \text{ (m)}, 829 \text{ (m)}, 806 \text{ (m)}, 801 \text{ (m)}, 793 \text{ (m)}, 757 \text{ (m)}$.

SBA-15-Qu-PHTSO3-BF4:

Massenverhältnis: **SBA-15-Qu-PHTSO3** : NOBF_4 : abs. Dichlormethan = 1 : 0.05 : 30,

Masse (**SBA-15-Qu-PHTSO3**) = 1.10 g.

Ausbeute: 1.06 g rosa gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 10.12% H: 1.58% N: 0.83% S: 1.99%

Beladung Linker: 0.282 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.310 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $-105 \text{ (Q}^3\text{)}, -113 \text{ (Q}^4\text{)}$.

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): -113 (Q^4).

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.72, 1.36, 1.57$.

BET-Oberfläche: $249 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser: 55.0 \AA .

Porenvolumen: $0.397 \text{ cm}^3/\text{g}$.

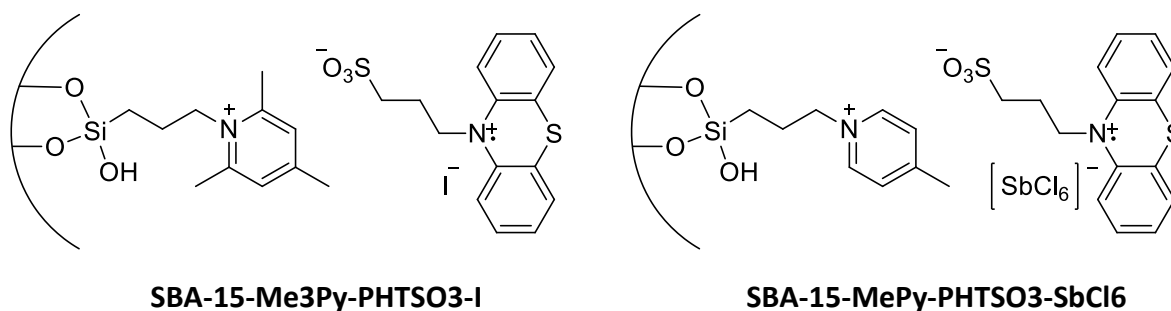
TGA: 33°C – 124°C Massenverlust $2.3 \text{ wt}\%$, 278°C – 340°C Massenverlust: $7.1 \text{ wt}\%$, 483°C – 604°C Massenverlust $5.0 \text{ wt}\%$, Gesamtmassenverlust: $20.6 \text{ wt}\%$.

Festkörper-UV/Vis: $\lambda / \text{nm} = 235, 273, 310, 517, 799, 874$.

ESR: g_{iso} (9.764 GHz , 2.017 mW) = 2.007 , $B_0 = 347.6 \text{ mT}$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3304$ (w), 1463 (w), 1057 (s), 972 (m), 811 (m), 797 (m), 769 (m), 759 (m).

5.3.9.2 Verwendung weiterer Oxidationsmittel (Iod und Antimonpentachlorid)



SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I:

SBA-15-Me3Py-PHTSO3 (496 mg) wurde gerührt und Iod über 3 Tage bei 25°C unter leichtem Vakuum auf den Feststoff gedampft. Anschließend wurde der Feststoff mit Diethylether (500 ml) gewaschen bis die Waschlösung nahezu farblos war und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 485 mg blassgelb gefärbter Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 14.88% H: 2.33% N: 1.39% S: 2.84%

Beladung Linker: 0.549 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.443 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{29}Si -CP-MAS-NMR (99 MHz): $\delta / \text{ppm} = -58$ (T^2), -68 (T^3), -91 (Q^2), -101 (Q^3), -111 (Q^4).

BET-Oberfläche: $234 \text{ m}^2/\text{g}$, mittlerer Porendurchmesser: 49.3 \AA .

Porenvolumen: $0.357 \text{ cm}^3/\text{g}$.

XRD: $2\theta / ^\circ = 0.68, 1.56$.

TGA: 33 °C–129 °C Massenverlust 2.7 wt%, 250 °C–375 °C Massenverlust: 9.79 wt%, 497 °C–643 °C Massenverlust 11.9 wt%, Gesamtmassenverlust: 32.1 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 257, 299, 362.

ESR: g_{iso} (9.783 GHz, 2.017 mW) = 2.007, B_0 = 348.2 mT.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3294 (w), 1641 (w), 1462 (w), 1046 (s), 1038 (s), 979 (m), 961 (m), 800 (m), 794 (m), 761 (m), 758 (m), 749 (m).

SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6:

SBA-15-MePy-PHTSO3 (503 mg) wurde in abs. Dichlormethan (40 ml) suspendiert und eine Lösung von Antimonpentachlorid in abs. Dichlormethan (c = 158 mmol/l, 867 μl , 137 μmol) hinzugegeben. Die Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkellila färbte. Anschließend wurde die Suspension filtriert, der Feststoff mit abs. Dichlormethan (100 ml) und Diethylether (150 ml) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 510 mg lilafarbener Feststoff.

Elementaranalyse: exp.: C: 14.71% H: 1.88% N: 1.49% S: 3.11%

Beladung Linker: 0.579 mmol/g Beladung Phenothiazinderivate: 0.485 mmol/g

Es konnte aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Feststoffes kein aussagekräftiges ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^{29}Si -MAS-NMR (99 MHz): δ / ppm = -61 (T^2), -103 (Q^3), -112 (Q^4).

BET-Oberfläche: 265 m^2/g , mittlerer Porendurchmesser: 48.2 Å.

Porenvolumen: 0.392 cm^3/g .

XRD: 2θ / ° = 0.66, 1.58.

TGA: 41 °C–87 °C Massenverlust 1.9 wt%, 269 °C–320 °C Massenverlust: 4.2 wt%, 501 °C–609 °C Massenverlust 9.4 wt%, Gesamtmassenverlust: 32.2 wt%.

Festkörper-UV/Vis: λ / nm = 228, 256, 305, 515, 785, 870.

ESR: g_{iso} (9.726 GHz, 6.371 μW) = 2.007, B_0 = 346.2 mT.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3329 (w), 1644 (w), 1460 (w), 1444 (w), 1050 (s), 1046 (s), 976 (m), 966 (m), 954 (m), 822 (m), 807 (m), 801 (m), 795 (m), 757 (m), 717 (w).

6. Literaturverzeichnis

- [1] K. Albert, E. Bayer, *J. Chromatogr. A* **1991**, 544, 345–370.
- [2] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 121, 77–110.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 959–962.
- [4] R. Vacassy, R. J. Flatt, H. Hofmann, K. S. Choi, R. K. Singh, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 227, 302–315.
- [5] I. A. Rahman, V. Padavettan, *J. Nanomater.* **2012**, 132424.
- [6] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216–3251.
- [7] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1403–1419.
- [8] Y. Jin, A. Li, S. G. Hazelton, S. Liang, C. L. John, P. D. Selid, D. T. Pierce, J. X. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2998–3014.
- [9] H. Nishihara, S. R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 683–689.
- [10] H. Jinnai, K. Nakanishi, Y. Nishikawa, J. Yamanaka, T. Hashimoto, *Langmuir* **2001**, 17, 619–625.
- [11] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619.
- [12] T. Horikawa, D. D. Do, D. Nicholson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 169, 40–58.
- [13] Z. A. Allothman, *Materials* **2012**, 5, 2874–2902.
- [14] M. Ferré, R. Pleixats, M. W. C. Man, X. Cattoën, *Green Chem.* **2016**, 18, 881–922.
- [15] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–552.
- [16] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024–6036.
- [17] V. Dufaud, F. Lefebvre, *Materials* **2010**, 3, 682–703.
- [18] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3366–3374.
- [19] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373–2419.
- [20] H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 121, 79–83.
- [21] R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 317–320.

- [22] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075–2090.
- [23] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [24] M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 1340–1341.
- [25] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525–6531.
- [26] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [27] P. Van der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3913–3955.
- [28] S. S. Park, M. S. Moorthy, C.-S. Ha, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e96.
- [29] R. K. Sharma, S. Sharma, S. Dutta, R. Zboril, M. B. Gawande, *Green Chem.* **2015**, *17*, 3207–3230.
- [30] J. Y. Bae, O.-H. Park, J.-I. Jung, K. T. Ranjit, B.-S. Bae, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 265–271.
- [31] R. H. Tale, R. U. Siraskar, S. B. Zangade, *Eur. Chem. Bull.* **2013**, *2*, 279–282.
- [32] A. T. Khan, S. Ghosh, L. H. Choudhury, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2226–2231.
- [33] S. Shylesh, Z. Zhou, Q. Meng, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *332*, 65–69.
- [34] Z. Zhou, Q. Meng, A. Seifert, A. Wagener, Y. Sun, S. Ernst, W. R. Thiel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *121*, 145–151.
- [35] J. Tang, Y. Zu, W. Huo, L. Wang, J. Wang, M. Jia, W. Zhang, W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *355*, 201–209.
- [36] S. Shylesh, M. Jia, A. Seifert, S. Adappa, S. Ernst, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 717–719.
- [37] S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 188–191.
- [38] S. Shylesh, A. Wagner, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7052–7062.
- [39] F. Rajabi, D. Schaffner, S. Follmann, C. Wilhelm, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3513–3518.

- [40] M. Jia, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2002**, 2392–2393.
- [41] M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174–2180.
- [42] M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 877–882.
- [43] M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *J. Catal.* **2004**, *221*, 319–324.
- [44] T. Cheng, Q. Zhao, D. Zhang, G. Liu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2100–2122.
- [45] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589–3614.
- [46] R. J. P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Rey  , S. Brand  s, R. Guillard, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1355–1362.
- [47] M. Kronstein, J. Akbarzadeh, C. Drechsel, H. Peterlik, M.-A. Neouze, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10763–10774.
- [48] C. Paun, C. Stere, S. M. Coman, V. I. Parvulescu, P. Goodrich, C. Hardacre, *Catal. Today* **2008**, *131*, 98–103.
- [49] L. Wang, S. Shylesh, D. Dehe, T. Philippi, G. D  rr, A. Seifert, Z. Zhou, M. Hartmann, R. N. Klupp Taylor, M. Jia, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 395–400.
- [50] J. Zhu, Y. Gu, J. Wu, X. Zhu, B. Xue, Y. Li, *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 335–344.
- [51] C. Xing, R. Tan, P. Hao, M. Gao, D. Yin, D. Yin, *Mol. Catal.* **2017**, *433*, 37–47.
- [52] P. Han, H. Zhang, X. Qiu, X. Ji, L. Gao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *295*, 57–67.
- [53] S. Rostamnia, A. Hassankhani, G. H. Hossieni, B. Gholipour, H. Xin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *395*, 463–469.
- [54] G. Wang, N. Yu, L. Peng, R. Tan, H. Zhao, D. Yin, H. Qiu, Z. Fu, D. Yin, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 252–258.
- [55] H. Qiu, S. Jiang, X. Liu, *J. Chromatogr. A* **2006**, *1103*, 265–270.
- [56] Q. Wang, G. A. Baker, S. N. Baker, L. A. Colón, *Analyst* **2006**, *131*, 1000–1005.
- [57] J. Miao, H. Wan, Y. Shao, G. Guan, B. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *348*, 77–82.
- [58] S. Safaei, I. Mohammadpoor-Baltork, A. R. Khosropour, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2717–2722.
- [59] L. Zhang, Y. Cui, C. Zhang, L. Wang, H. Wan, G. Guan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 16590–16596.
- [60] X. Sheng, Y. Zhou, Y. Yang, Y. Zhang, Z. Zhang, S. Zhou, X. Fu, S. Zhao, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30697–30703.
- [61] C. Wu, W. Yuan, Y. Huang, Y. Xia, H. Yang, H. Wang, X. Liu, *Catal. Lett.* **2017**, *147*,

- 953–963.
- [62] M. Gruttadauria, S. Riela, C. Aprile, P. Lo Meo, F. D’Anna, R. Noto, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 82–92.
- [63] H. Wang, B. Wang, C. L. Liu, W. S. Dong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *134*, 51–57.
- [64] I. Tarkhanova, V. Zelikman, M. Gantman, *Appl. Catal., A* **2014**, *470*, 81–88.
- [65] E. Estakhri, M. Nasr-Esfahani, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, *31*, e3799.
- [66] M. Sun, J. Feng, C. Luo, X. Liu, S. Jiang, *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406*, 2651–2658.
- [67] N. Du, S. Cao, Y. Yu, *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2011**, *879*, 1697–1703.
- [68] G. P. Touey, R. H. Goins, *Eastman Kodak Company, Rochester*, **1962**, US 3053884 A.
- [69] W. V. McConnell, H. E. Davis, *Eastman Kodak Company, Rochester*, **1960**, US 3082258 A.
- [70] W. Bonrath, F. Aquino, A. Haas, S. Hoppmann, T. Netscher, F. Pace, H. Pauling, *Sustainability* **2009**, *1*, 161–186.
- [71] M. B. Hocking, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1980**, *30*, 626–641.
- [72] P. Rona, *Institute for Research & Developement, Haifa*, **1975**, US 3920582 A.
- [73] M. H. Litt, J. Radovic, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1750–1754.
- [74] B. K. Bandlish, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 561–563.
- [75] S. Sumalekshmy, K. R. Gopidas, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 294–299.
- [76] C. Lagercrantz, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1545–1556.
- [77] Y. Morishima, S. Nomura, M. Kamachi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3141–3146.
- [78] R. E. Hester, K. P. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 852–859.
- [79] T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577–582.
- [80] J. D. Milshtein, P. A. Kaur, M. D. Casselman, J. A. Kowalski, S. Modekrutti, P. L. Zhang, N. H. Attanayake, C. F. Elliott, S. R. Parkin, C. Risko, F. R. Brushett, S. A. Odom, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3531–3543.
- [81] R. B. von Dreele, J. Harris, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 170–173.
- [82] E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1057–1064.

- [83] M. Toşa, C. Paizs, C. Majdik, L. Poppe, P. Kolonits, I. A. Silberg, L. Novak, F.-D. Irimie, *Heterocycl. Commun.* **2001**, 7, 277–282.
- [84] H. Gilman, R. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5422–5425.
- [85] Z. Chang, R. M. Krishna, J. Xu, R. Koodali, L. Kevan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1699–1704.
- [86] Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4986–4992.
- [87] A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 3895–3905.
- [88] Z. Zhou, A. W. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chem. - Asian J.* **2010**, 5, 2001–2015.
- [89] M. Hemgesberg, B. Bayarmagnai, N. Jacobs, S. Bay, S. Follmann, C. Wilhelm, Z. Zhou, M. Hartman, T. J. J. Müller, S. Ernst, G. Wittstock, W. R. Thiel, *RSC Adv.* **2013**, 3, 8242–8253.
- [90] B. Schäfgén, H. Khelwati, D. F. Bechtel, A. DeCuyper, A. Schüssler, A. Neuba, A. J. Pierik, S. Ernst, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2019**, 43, 16396–16410.
- [91] Z. Zhou, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [92] X.-T. Peng, X. Zhao, Y.-Q. Feng, *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218, 9314–9320.
- [93] Z. Gomurashvili, J. V. Crivello, *Macromolecules* **2002**, 35, 2962–2969.
- [94] H. Oka, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1927–1934.
- [95] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17, 9984–9998.
- [96] I. S. Pereţeanu, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 5127–5135.
- [97] A. A. Golriz, T. Suga, H. Nishide, R. Berger, J. S. Gutmann, *RSC Adv.* **2015**, 5, 22947–22950.
- [98] R. Kroener, M. J. Heeg, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 558–566.
- [99] R. Duesing, G. Tapolsky, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5378–5379.
- [100] G. Ajayakumar, K. Sreenath, K. R. Gopidas, *Dalton Trans* **2009**, 7, 1180–1186.
- [101] A. Tabey, J. Mendy, P. Hermange, E. Fouquet, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 3096–3100.
- [102] J. Lee, J. Kwak, K. C. Ko, J. H. Park, J. H. Ko, N. Park, E. Kim, D. H. Ryu, T. K. Ahn, J. Y. Lee, S. U. Son, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11431–11433.
- [103] J. H. Park, K. C. Ko, E. Kim, N. Park, J. H. Ko, D. H. Ryu, T. K. Ahn, J. Y. Lee, S. U. Son,

- Org.Lett.* **2012**, *14*, 5502–5505.
- [104] X. Zhang, T. Peng, S. Song, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2365–2402.
- [105] S. Dadashi-Silab, X. Pan, K. Matyjaszewski, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 5972–5977.
- [106] D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, *Chem Mater.* **2004**, *16*, 1298–1303.
- [107] Y. Park, B. Kim, C. Lee, A. Hyun, S. Jang, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, T. H. Kim, K.-S. Kim, J. Park, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4843–4850.
- [108] J. K. Salunke, F. L. Wong, K. Feron, S. Manzhos, M. F. Lo, D. Shinde, A. Patil, C. S. Lee, V. A. L. Roy, P. Sonar, P. P. Wadgaonkar, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1009–1018.
- [109] Z. Wan, C. Jia, Y. Wang, J. Luo, X. Yao, *Org. Electron.* **2015**, *27*, 107–113.
- [110] V. A. Chiykowski, B. Lam, C. Du, C. P. Berlinguette, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2547–2550.
- [111] Y. Rout, R. Misra, R. Singhal, S. Biswas, G. D. Sharma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 6321–6329.
- [112] H.-H. Lin, S.-Y. Su, C.-C. Chang, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2036–2039.
- [113] E. Marzocchi, S. Grilli, L. Della Ciana, L. Prodi, M. Mirasoli, A. Roda, *Anal. Biochem.* **2008**, *377*, 189–194.
- [114] K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 3179–3189.
- [115] B. Varga, Á. Csonka, A. Csonka, J. Molnár, L. Amaral, G. Spengler, *Anticancer Res.* **2017**, *37*, 5983–5993.
- [116] S. Salie, N.-J. Hsu, D. Semanya, A. Jardine, M. Jacobs, *J. Antimicrob. Chemother.* **2014**, *69*, 1551–1558.
- [117] A. A. Fadda, A. Fekri, N. M. Bayoumy, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80844–80852.
- [118] K. Venkatesan, V. S. V. Satyanarayana, K. Mohanapriya, S. S. Khora, A. Sivakumar, *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 595–607.
- [119] N. Motohashi, S. R. Gollapudi, J. Emrani, K. R. Bhattiprolu, *Cancer Invest.* **1991**, *9*, 305–319.
- [120] A. Bisi, M. Meli, S. Gobbi, A. Rampa, M. Tolomeo, L. Dusonchet, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 6474–6482.
- [121] D. Zong, P. Hååg, I. Yakymovych, R. Lewensohn, K. Viktorsson, *Cell Death Dis.* **2011**, *2*, e181.
- [122] T. A. Ban, *Neuropsychiatr. Dis. Treat.* **2007**, *3*, 495–500.

- [123] M. Froimowitz, V. Cody, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2219–2227.
- [124] M. Zhang, W.-Q. Bao, Y. Wang, N. Deng, J.-B. He, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *724*, 1–7.
- [125] M. Siegmund, J. Bendig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1061–1068.
- [126] M. Siegmund, J. Bendig, *Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys.* **1980**, *35*, 1076–1086.
- [127] H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, S. Inagaki, **2009**, 6032–6034.
- [128] Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 439–442.
- [129] Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4399–4403.
- [130] M. Hemgesberg, G. Dörr, Y. Schmitt, A. Seifert, Z. Zhou, R. K. Taylor, S. Bay, S. Ernst, M. Gerhards, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 284–292.
- [131] M. Gensicka-Kowalewska, G. Cholewiński, K. Dzierzbicka, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15776–15804.
- [132] T. Faller, K. Hutton, G. Okafo, A. Gribble, P. Camilleri, D. E. Games, *Chem. Commun.* **1997**, 1529–1530.
- [133] M. Mohammadi-Khanaposhtani, M. Saeedi, S. N. Zafarghandi, M. Mahdavi, R. Sabourian, E. K. Razkenari, H. Alinezhad, M. Khanavi, A. Foroumadi, A. Shafiee, T. Akbarzadeh, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *92*, 799–806.
- [134] C. S. Sepúlveda, M. L. Fascio, C. C. García, N. B. D’Accorso, E. B. Damonte, *Curr. Med. Chem.* **2013**, *20*, 2402–2414.
- [135] P. Belmont, I. Dorange, *Expert Opin. Ther. Pat.* **2008**, *18*, 1211–1224.
- [136] J. A. Smith, R. M. West, M. Allen, *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 151–171.
- [137] N. Bahr, E. Tierney, J.-L. Reymond, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1489–1492.
- [138] D. Pál, P. Baranyai, I. Leveles, B. G. Vértessy, P. Huszthy, I. Móczár, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 11936–11943.
- [139] J. H. Rothman, W. C. Still, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 509–512.
- [140] H. C. L. Traunecker, M. C. G. Stevens, D. J. Kerr, *Br. J. Cancer* **1999**, *81*, 942–951.
- [141] L. Xu, S. Li, Z. H. I. Liang, H. Lin, R. Fu, *Oncol. Lett.* **2018**, *15*, 2651–2654.
- [142] A. Stankiewicz-Drogón, B. Döner, T. Erker, A. M. Boguszevska-Chachulska, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3117–3126.
- [143] J. E. Edwards, K. R. Brouwer, P. J. McNamara, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2002**, *46*,

- 2284–2286.
- [144] V. V. S. R. Prasad, G. D. Reddy, I. Kathmann, M. Amareswararao, G. J. Peters, *Bioorg. Chem.* **2016**, *64*, 51–58.
- [145] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2342–2354.
- [146] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, in *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Inc., **2009**, 88–444.
- [147] M. Hemgesberg, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2014**.
- [148] D. Das, J. F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.* **2004**, *223*, 152–160.
- [149] I. K. Mbaraka, B. H. Shanks, *J. Catal.* **2005**, *229*, 365–373.
- [150] S. Zhan, X. Tao, L. Cai, X. Liu, T. Liu, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4649–4653.
- [151] X. F. Zhang, J. Zhang, L. Liu, *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 819–826.
- [152] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127–149.
- [153] M. C. Brochier Salon, P. A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, *Colloids Sur., A* **2008**, *312*, 83–91.
- [154] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *63*, 1–11.
- [155] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 393–402.
- [156] C. S. J. Cazin, M. Veith, P. Braunstein, R. B. Bedford, *Synthesis* **2005**, *4*, 622–626.
- [157] R. B. Viana, A. B. F. Da Silva, A. S. Pimentel, *Adv. Phys. Chem.* **2012**, *2012*, Article ID 903272.
- [158] P. Voss, C. Meinicke, E. Popowski, H. Kelling, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1978**, *489*, 219–226.
- [159] G. Uluçam, M. Turkyilmaz, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2018**, *2018*, Article ID 1439810.
- [160] D. K. Singh, B. Rathke, J. Kiefer, A. Materny, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6274–6286.
- [161] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2012**, 39–82.
- [162] C. S. Baker, H. A. Strobel, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 728–732.
- [163] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, P. Roy, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184509.
- [164] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, W. R. Carper, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177–13184.
- [165] B. Xue, X. Liang, N. Liu, T. Xu, J. Xu, Y. Li, *Colloids Surf., A* **2018**, *538*, 534–541.

- [166] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 2007–2010.
- [167] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, in *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, 236–276.
- [168] W. Walter, W. Francke, in *Beyer / Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig, **2004**, 514–518.
- [169] H. V. Tartar, K. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 539–544.
- [170] R. Sadeghi, M. Ziaii, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346*, 107–117.
- [171] M. Sakaguchi, M. Hu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 870–874.
- [172] A. F. D. de Namor, R. Traboulssi, F. F. Salazar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 2705–2712.
- [173] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 524–540.
- [174] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 2002–2005.
- [175] J. Schamberger, R. J. Clarke, *Biophys. J.* **2002**, *82*, 3081–3088.
- [176] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2012**, 83–268.
- [177] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [178] J. Daskocz, J. Sołoducho, J. Cabaj, M. Łapkowski, S. Golba, K. Palewska, *Electroanalysis* **2007**, *19*, 1394–1401.
- [179] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702–706.
- [180] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, in *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, 727–773.
- [181] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 651–743.
- [182] S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 1179–1183.
- [183] J. J. H. McDowell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 2175–2181.
- [184] Y. Aouine, A. Alami, A. El Hallaoui, A. Elachqar, H. Zouihri, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, *66*, o2830.

- [185] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 540–616.
- [186] M. Bambagiotti-Alberti, B. Bruni, M. Di Vaira, V. Giannellini, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, 63, o1796.
- [187] B. Sun, Y. Zhao, J.-G. Wu, Q.-C. Yang, G.-X. Xu, *J. Mol. Struct.* **1998**, 470, 63–66.
- [188] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, New York, **2007**, 1333–1343.
- [189] G. Attilio Ardizzoia, S. Brenna, F. Civati, V. Colombo, A. Sironi, *CrystEngComm* **2017**, 19, 6020–6027.
- [190] E. Hosseini-Bab-Anari, A. Boschini, T. Mandai, H. Masu, K. Moth-Poulsen, P. Johansson, *RSC Adv.* **2016**, 6, 85194–85201.
- [191] V. M. Coiro, M. Manigrasso, F. Mazza, G. Pochetti, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43, 850–854.
- [192] M. A. Palafox, M. Gil, J. L. Núñez, G. Tardajos, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 89, 147–171.
- [193] K. Ohno, T. Naganobu, H. Matsuura, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8477–8484.
- [194] X. Q. Zhu, Z. Dai, A. Yu, S. Wu, J. P. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11694–11707.
- [195] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, in *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, 787–830.
- [196] M. Falk, E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 1554–1568.
- [197] A. Boużyk, L. Jóźwiak, J. Rak, J. Błażejowska, *Vib. Spectrosc.* **2001**, 27, 139–152.
- [198] D. Dobrzyńska, I. Turowska-Tyrk, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, 53, 238–239.
- [199] D. Miernik, T. Lis, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, 24, 731–737.
- [200] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [201] L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5987–5996.
- [202] H. J. Shine, E. E. Mach, *J. Org. Chem.* **1964**, 30, 2130–2139.
- [203] P. C. Dwivedi, K. G. Rao, S. N. Bhat, C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta, Part A* **1975**, 31, 129–135.
- [204] J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5290–5299.
- [205] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*,

- Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2012**, 2–38.
- [206] F. López Rupérez, J. C. Conesa, J. Soria, *Spectrochim. Acta, Part A* **1984**, *40*, 1021–1024.
- [207] H. Oka, M. Terane, Y. Kiyohara, H. Tanaka, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1895–1900.
- [208] F. Geron, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1967**.
- [209] D. J. Lurie, K. Mäder, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2005**, *57*, 1171–1190.
- [210] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Bull. Magn. Reson.* **1980**, *1*, 130–138.
- [211] A. Bertoluzza, S. Bonora, M. A. Battaglia, P. Monti, *J. Raman Spectrosc.* **1979**, *8*, 231–235.
- [212] S. K. Jain, R. L. Mital, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1456–1459.
- [213] W. Förner, H. M. Badawi, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2011**, *66*, 69–76.
- [214] M. Bolboaca, T. Iliescu, C. Paizs, F. D. Irimie, W. Kiefer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1811–1818.
- [215] W. Arbuckle, S. Cartner, A. R. Kennedy, C. A. Morrison, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, m1232.
- [216] S. Umezono, T. Okuno, *J. Mol. Struct.* **2013**, *1049*, 293–298.
- [217] M. S. Siddegowda, J. P. Jasinski, J. A. Golen, H. S. Yathirajan, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, *67*, o1702.
- [218] S. Watarai, *Polym. Bull.* **1987**, *29*, 119–126.
- [219] <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-02319>, in *RÖMPP Enzyklopädie Online*, Georg Thieme Verlag KG, **2019**, S. Hydroxyalkylierung, 12.05.2019.
- [220] M. Rueping, B. J. Nachtsheim, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 6.
- [221] R. Voelkel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1525–1540.
- [222] A. A. Golriz, T. Kaule, J. Heller, M. B. Untch, P. Schattling, P. Theato, M. Toda, S. Yoshida, T. Ono, H.-J. Butt, J. S. Gutmann, R. Berger, *Nanoscale* **2011**, *3*, 5049–5058.
- [223] A. G. Motten, C. F. Chignell, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 834–841.
- [224] H. Auterhoff, J. Kühn, *Arch. Pharm.* **1973**, *306*, 241–248.
- [225] J. B. Bates, A. S. Quist, *Spectrochim. Acta, Part A* **1975**, *31*, 1317–1327.
- [226] S. Y. Chen, C. Y. Tang, W. T. Chuang, J. J. Lee, Y. L. Tsai, J. C. Chan, C. Y. Lin, Y. C. Liu, S. Cheng, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3906–3916.
- [227] F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115*, 469–479.
- [228] S. A. Mirji, S. B. Halligudi, N. Mathew, N. E. Jacob, K. R. Patil, A. B. Gaikwad, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 88–92.

- [229] R. M. Almeida, C. G. Pantano, *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 4225–4232.
- [230] C. T. Kirk, *Phys. Rev. B.* **1988**, *38*, 1255–1273.
- [231] M. Tisza, *Physical Metallurgy for Engineers*, ASM International And Freund Publishing House Ltd., London, Tel Aviv, **2002**, 59–71.
- [232] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169–3183.
- [233] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 437–453.
- [234] D. Cook, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2009–2024.
- [235] V. A. Parfenov, I. V. Ponomarenko, S. M. Zharkov, S. D. Kirik, *Glass Phys. Chem.* **2014**, *40*, 69–78.
- [236] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lützenkirchen, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1726–1733.
- [237] P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 131–136.
- [238] E. M. Kosower, J. A. Skorcz, W. M. J. Schwarz, J. W. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2188–2191.
- [239] B. K. Sharma, A. M. Shaikh, N. Agarwal, R. M. Kamble, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 17129–17137.
- [240] D. Cordischi, M. Occhiuzzi, R. Dragone, *Appl. Magn. Reson.* **1999**, *16*, 427–445.
- [241] M. Shekarchi, F. K. Behbahani, *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 2950–2961.
- [242] S. V. Kireev, S. L. Shnyrev, *Laser Phys.* **2015**, *25*, 075602.
- [243] F. Gutmann, H. Keyzer, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1969–1974.
- [244] H. Sakai, S.-I. Muraishi, Y. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 857–861.
- [245] G. Engelhardt, M. Mägi, E. Lippmaa, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 115–122.
- [246] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 685–687.
- [247] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [248] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: In der Arbeit verwendete Kationen ihre verwendeten Abkürzungen für die Materialbezeichnungen.	
Abb. 2: Materialbeispiel für ein mit oxidierten Phenothiazinbaustein funktionalisierten Material mit Tetrafluoroborat als „neues“ Anion und der dazugehörigen Materialbezeichnung.	
Abb. 3: Nach IUPAC klassifizierte Physisorptionsisotherm-Typen und Hysteresen. ^[11]	1
Abb. 4: Mizelle des Triblockpolymers (Pluronic P123) unter salzsauren wässrigen Bedingungen ^[17] (links) und Mizelle des Ammoniumkations unter basischen Bedingungen (rechts). ^[19]	2
Abb. 5: Beispiele für Organosilikapräkursoren in der PMO-Synthese. ^[27]	4
Abb. 6: Beispiele für die Funktionalisierung von Silika mittels Adsorption. ^[30–32]	5
Abb. 7: Beispiele des AK Thiel zu funktionalisierten mesoporösen Materialien mittels Grafting. ^[33–36]	6
Abb. 8: Bifunktionalisiertes PMO (links) und bifunktionalisierte mesoporöse Kieselgele (Mitte, rechts). ^[37,38]	8
Abb. 9: Beispiel für ein Palladiumcarbenkomplex-haltiges Phenylen-PMO, das durch Ionenaustausch erhalten wurde. ^[39]	10
Abb. 10: Funktionalisierte Kieselgele als Vorstufen für ein Mangan- bzw. Molybdänkomplex-haltige Materialien. ^[35,40,41]	10
Abb. 11: Immobilisierter Kobalt-Salen-Komplex zur Sauerstoffadsorption. ^[46]	12
Abb. 12: Präkursor für ionisch verknüpfte Silikananopartikel. ^[47]	13
Abb. 13: Katalysator für die Acylierung von Sulfonamiden; X ⁻ : BF ₄ ⁻ , [NTf ₂] ⁻ . ^[48]	13
Abb. 14: Präkursor zur Fixierung von Palladiumnanopartikeln im PMO. ^[49]	13
Abb. 15: Graphenoxid-geträgerte Katalysatoren mit X ⁻ : I ⁻ , ^[50] SnCl ₅ ⁻ . ^[51]	14
Abb. 16: Funktionalisiertes Kieselgel als Katalysator mit X ⁻ : PdCl ₄ ⁻ , ^[52] HSO ₄ ⁻ , ^[53] FeCl _x ⁻ ^[54] und als stationäre Phase in der HPLC zur Auftrennung von Anionen, X ⁻ : Cl ⁻ ^[55] , Br ⁻ . ^[56]	14
Abb. 17: Katalytisch aktives Brønsted-saures Reaktionszentrum, X ⁻ : HSO ₄ ⁻ , ^[57–59] [H ₂ PW ₁₂ O ₄₀] ⁻ , ^[60] AlCl ₄ ⁻ . ^[61]	16

Abb. 18: Katalytische aktive Zentren der Adolkondensation von Aceton mit verschiedenen Aldehyden. ^[62]	16
Abb. 19: Präkursor für verschiedene katalytisch aktive Reaktionszentren. ^[63–65]	17
Abb. 20: Benzo[b]pyridiniumchlorid-funktionalisiertes Kieselgel, geeignet als stationäre Phase für HPLC ^[66] und als Adsorptionsmittel von Salicylsäure, Ferulasäure und Kaffeesäure. ^[67]	18
Abb. 21: Retrosynthese des α -Tocopherylacetat, alle Schritte sind säurekatalysiert. ^[70]	19
Abb. 22: Methantrisulfonsäure-katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylacetat. ^[71]	19
Abb. 23: Beispiele für Phenothiazin-funktionalisierte Alkoxysilane durch Einführen der Alkoxysilyleinheit über Funktionalisierung des Phenothiazingerüsts in 3-Position. ^[86–88]	22
Abb. 24: Einführen der Alkoxysilyleinheit mittels Harnstoffbrücke über das Stickstoffatom. ^[88,92]	23
Abb. 25: Einführen der Alkoxysilyleinheit mittels Peptidbindung über das Stickstoffatom mit zusätzlicher Funktionalisierung in 3- und 7-Position. ^[89]	24
Abb. 26: Ionisch immobilisierte Phenothiazin-Derivate auf anionisch funktionalisiertem Kieselgel und Organosilika. ^[90]	24
Abb. 27: Beispiele für Phenothiazin-Derivate: Photoaktives Zentrum in der Lichtinduzierten katalytischen Wasserspaltung, ^[102] Solarzellenfarbstoff ^[110] und Chlorpromazin als pharmakologischer Wirkstoff ^[123] (v. links)	26
Abb. 28: Präkursor für Acridon-haltige Organosilika, R: H, ^[127,128] Me. ^[128,129]	27
Abb. 29: Acridon-funktionalisierter Präkursor für ein MCM-41-analoges Silika. ^[130]	28
Abb. 30: Beispiele für bioaktive Acridon-Derivate: Peptid-Chemosensor ^[139] , Hemmer für humane Brustkrebszellen ^[144] , Hemmer für die RNA-Replikation des Hepatitis C-Virus ^[142] (v.l.)	29
Abb. 31: Die zu immobilisierenden funktionellen Gruppen (v. l. Sulfonsäure, Phenothiazin, Acridon).	31
Abb. 32: Geplanter Ionenaustausch mit Methantrisulfonsäure gegen Iodid auf dem funktionalisierten Material; R': Me, Et; R: Melm, Py, MePy.	32
Abb. 33: Reaktionsprodukte der Phenothiazin-Derivate nach Einelektronenoxidation.	32
Abb. 34: ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 3 in CDCl ₃ bei 400 MHz, Ausschnitt zeigt besonders die Verunreinigungen.	34

Abb. 35: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 3 in CDCl_3 bei 101 MHz deut. Lösungsmittel ausgeblendet.....	35
Abb. 36: ESI-MS-Übersichtsspektrum von $m/z = 0 - 1000$ von Verbindung 6 in Wasser / Acetonitril.....	36
Abb. 37: Vergleich ausgewählter gemessener Fragmente $m/z = 272.9$ und 667.2 (oben) mit deren Simulation (unten) von Verbindung 6	37
Abb. 38: ATR-IR-Spektrum von 6 mit einem Ausschnitt der Bande bei 1134 cm^{-1}	37
Abb. 39: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 1 , 4 und 6 in CD_3CN bei 400 MHz.	39
Abb. 40: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 1 , 4 und 6 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.....	40
Abb. 41: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 3-Iodpropyltrimethoxysilan mit denen von 7 , 8 , 9 und 10 in CD_3CN bei 400 MHz, bei 2.15 ppm Spuren von Wasser aus dem deut. Lösungsmittel.....	43
Abb. 42: Nummerierung der Kohlenstoffatome des Anions für die Zuordnung der NMR-Signale.	47
Abb. 43: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 11 (oben in $\text{DMSO}-d_6$) und 12 (Mitte in $\text{DMSO}-d_6$, unten in CD_3OD) bei 400 MHz, bei ~ 3.3 ppm Signal von H_2O aus dem deut. Lösungsmittel, Zuordnung der Signale der Protonen des Phenothiazin-restes.	48
Abb. 44: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 11 (oben) und 12 (unten) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet, Zuordnung der Signale der Kohlenstoffatome von 11	49
Abb. 45: Cyclovoltammogramm des Natriumsalzes 11 gemessen in Acetonitril-Lösung gegen Ferrocen / Ferrocenium (links) und als Feststoff an einer GC-Elektrode in Dichlormethan gegen Silber / Silbernitrat, unbeladene GC-Elektrode (rechts, - - -), jeweils mit Square-Wave-Voltammetrie.	49
Abb. 46: Cyclovoltammogramm des Phosphoniumsalzes 12 gemessen an einer GC-Elektrode gegen Silber/Silbernitrat in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (- - -) und Square-Wave-Voltammetrie.	50
Abb. 47: Multiscan-Cyclovoltammogramme des Natriumsalzes 11 mit Variation der Scangeschwindigkeit in mV/s	50

Abb. 48: Röntgenstruktur von 11 mit ausgewählten Abständen [Å] und -winkeln [°].....	51
Abb. 49: Packungsdiagramm von 11 und Ausschnitt zur Veranschaulichung der Koordinationsumgebung der Natriumionen, mit koordinativen Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen, O4H...O1 2.0550(7) Å (---, grün).....	53
Abb. 50: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände [Å].....	54
Abb. 51: Röntgenstruktur von 12 in der Modifikation 1 mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].....	55
Abb. 52: Röntgenstruktur von 12 in der Modifikation 2 mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].....	55
Abb. 53: Packungsdiagramm von 12 in der Modifikation 1 mit Ausschnitt entlang der c-Achse, grün: Tetraphenylphosphonium, orange: Phenothiazinbaustein, blau: Propansulfonateinheit.	57
Abb. 54: Packungsdiagramm von 12 in der Modifikation 2 mit Ausschnitt entlang der b-Achse, grün: Tetraphenylphosphonium, orange: Phenothiazinbaustein, blau: Propansulfonateinheit.	57
Abb. 55: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände bei Mod. 1 [Å].....	58
Abb. 56: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände bei Mod. 2 [Å]:.....	58
Abb. 57: ATR-IR-Spektren von 11 (oben) und 12 (unten) im Vergleich.	59
Abb. 58: Ausschnitt aus den ATR-IR-Spektren von 12 (oben), 11 (unten, –) und PPh ₄ Cl (unten, ...) im Vergleich.	60
Abb. 59: Nummerierung der Kohlenstoffatome der anellierten Benzolringe für die Zuordnung der NMR-Signale.....	61
Abb. 60: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von 12 bei 400 MHz (oben) und 14 (unten) bei 600 MHz in CD ₃ OD mit Zuordnung der Signale der Protonen der anellierten Benzolringe.	62
Abb. 61: Cyclovoltammogramm von Verbindung 14 in Acetonitril-Lösung gegen Ferrocen / Ferrocenium.	63
Abb. 62: Nummerierung der Kohlenstoffatome der anellierten Benzolringe für die Zuordnung der NMR-Signale.....	64

Abb. 63: ^1H -NMR-Spektren von 15 und 16 im Vergleich zu 11 in $\text{DMSO}-d_6$ (11 , 15) bzw. in CD_3OD (16) bei 400 MHz mit Zuordnung der Signale der Protonen des Phenothiazinrestes.	65
Abb. 64: ^{13}C -NMR-Spektrum von 15 (unten, nur zum Anion gehörende Signale markiert) im Vergleich zu 11 (oben) in $\text{DMSO}-d_6$ bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	65
Abb. 65: ATR-IR-Spektren von 11 (oben) und 16 (unten) im Vergleich.	67
Abb. 66: Röntgenstruktur von 16 mit ausgewählten Abstände [\AA] und -winkeln [$^\circ$] zwischen Anionen und Kationen, sowie Wasserstoffbrückenbindungen (orange) [\AA].	68
Abb. 67: Molekülstruktur der fünf kristallographisch unabhängigen Anionen von 16 mit ausgewählten Abstände [\AA] und -winkeln [$^\circ$].	69
Abb. 68: Packungsdiagramm von 16 ; links: Blickrichtung senkrecht zu den „grünen Strängen“, rechts: entlang der a-Achse, Violett: Natriumionen, rot; blau, grün: <i>N</i> -9-Acridonylpropansulfonat in den verschiedenen, schwarz: Wasser bzw. Methanol.	71
Abb. 69: Ausschnitte aus den verschiedenen Lagen der <i>N</i> -9-Acridonylpropansulfonate.	71
Abb. 70: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände [\AA].	72
Abb. 71: NMR-Spektren von 17 in CD_3OD , ^1H : 400 MHz (oben), ^{31}P : 162 MHz (Mitte), ^{19}F : 376 MHz (unten).	74
Abb. 72: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 17 in abs. Methanol.	75
Abb. 73: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 17 in entgastes Wasser.	76
Abb. 74: ESR-Spektren von 17 als Feststoff (oben), in abs. Methanol (Mitte) und in entgastem Wasser (unten) bei 22 $^\circ\text{C}$	78
Abb. 75: Konzentrationabhängige ESR-Spektren von 17 in abs. Methanol bei 22 $^\circ\text{C}$	79
Abb. 76: Konzentrationabhängige ESR-Spektren von 17 in entg. Wasser bei 22 $^\circ\text{C}$	79
Abb. 77: Nummerierung der Kohlenstoffatome des Anions für die Zuordnung der NMR-Signale.	81
Abb. 78: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 11 , 18 , 19 und 20 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 400 MHz mit Zuordnung der Signale der Protonen der anellierten Benzolringe (bei ~ 3.3 ppm Signal von H_2O aus dem deut. Lösungsmittel).....	82

Abb. 79: Ausschnitt aus den ATR-IR-Spektren von 11 , 18 und 20 zum Vergleich der charakteristischen Banden.	83
Abb. 80: ESI-MS-Übersichtsspektrum von $m/z = 50 - 1000$ von Verbindung 18 (oben) für negativ geladene Ionen und von Verbindung 19 für negativ (Mitte) und positiv geladene Ionen (unten) in Methanol.	84
Abb. 81: Vergleich der intensivsten Signale von Verbindung 18 (oben) mit deren Simulation (unten).	85
Abb. 82: Vergleich der Hauptsignale von Verbindung 19 bei $m/z = 339.0$ (+, links) und 336.0 (–, rechts) (jeweils oben) mit deren Simulation (jeweils unten).	85
Abb. 83: Röntgenstruktur von 20 mit ausgewählten Abstände [Å] und -winkeln [°] für das Natriumion.	86
Abb. 84: Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].	88
Abb. 85: Packungsdiagramm von 20 und Ausschnitt aus diesem: unterschiedliche Einfärbung der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen.	89
Abb. 86: Darstellung der kürzesten charakteristischen interionischen Abstände [Å] mit unterschiedlicher Einfärbung der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen	90
Abb. 87: NMR-Spektren von 21 in CD_3OD , 1H : 400 MHz (oben), ^{31}P : 162 MHz (Mitte), ^{19}F : 376 MHz (unten).	91
Abb. 88: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 21 in abs. Methanol.	93
Abb. 89: Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 21 in entgastem Wasser.	93
Abb. 90: ESR-Spektren von Verbindung 21 in abs. Methanol (oben) und in entgastem Wasser (unten) bei 22 °C.	94
Abb. 91: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von Verbindung 22 bei 126 MHz, Markierung der Rotationsseitenbanden (o) zum Signal 142 ppm (□).	95
Abb. 92: Cyclovoltammogramm von Verbindung 22 an einer GC-Elektrode gegen Silber / Silbernitrat in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (- -) und Square-Wave-Voltammetrie.	96
Abb. 93: ESR-Spektren von Verbindung 22 (---) und Verbindung 23 (–) als Feststoff bei 22 °C.	97
Abb. 94: ATR-IR-Spektren von 22 (oben) und 23 (unten) im Vergleich.	98

Abb. 95: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von extrahiertem SBA-15 (SBA-15_{extr}) und kalziniertem SBA-15 bei 125 MHz.....	99
Abb. 96: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren von extrahiertem SBA-15 (SBA-15_{extr}) und kalziniertem SBA-15 bei 99 MHz.....	100
Abb. 97: ATR-IR-Spektren von SBA-15_{extr} (–) und SBA-15 (⋯).....	101
Abb. 98: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15_{extr} (oben) und SBA-15 (unten).....	102
Abb. 99: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme von SBA-15 und dessen Porenradienverteilung nach BJH.	102
Abb. 100: Vergleich ^{13}C -NMR-Spektrum von 4 in CD_3CN bei 101 MHz (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-Melm-I bei 125 MHz (unten).....	104
Abb. 101: Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums von 3 in CDCl_3 bei 101 MHz (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und des ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrums von SBA-15_{extr}-Melm-I bei 125 MHz (unten).....	105
Abb. 102: Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums von 8 in CD_3CN bei 101 MHz (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und des ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrums von SBA-15-MePy-I bei 125 MHz (unten).....	105
Abb. 103: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-MeEtIm-I , SBA-15-Py-I , SBA-15_{extr}-MePy-I , SBA-15-Me3Py-I und SBA-15-Qu-I bei 125 MHz.	106
Abb. 104: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15 , SBA-15-Melm-I und SBA-15-MePy-I bei 99 MHz, ^{29}Si -NMR-Spektren von 4 (oberer Bildausschnitt) und 8 (unterer Bildausschnitt) in CD_3CN bei 80 MHz.	107
Abb. 105: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15-MePy-I , SBA-15_{extr}-MePy-I , SBA-15-Melm-I und SBA-15_{extr}-Melm-I (links), SBA-15-Qu-I , SBA-15-Me3Py-I , SBA-15-Py-I und SBA-15-MeEtIm-I (rechts).....	108
Abb. 106: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme (links) mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen (rechts) nach BJH für ausgewählte iodidhaltige funktionalisierte Materialien.	108
Abb. 107: Thermogravimetrische Analyse von SBA-15-Melm-I (–) und SBA-15-Py-I (⋯)....	110
Abb. 108: Vergleich der ATR-IR-Spektren von 4 (⋯, oben), SBA-15 (–, oben) und SBA-15-Melm-I (unten).....	111

Abb. 109: Vergleich der ATR-IR-Spektren von 7 (···, oben), SBA-15 (–, oben) und SBA-15-Py-I (unten).....	111
Abb. 110: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-Im bei 125 MHz.	112
Abb. 111: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-Im bei 99 MHz.	113
Abb. 112: Pulverröntgendiffraktogramm von SBA-15_{extr}-Im	113
Abb. 113: Vergleich des ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrums von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃ bei 125 MHz (Mitte) mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 6 bei 101 MHz in CD_3CN (oben, deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃ bei 99 MHz (unten).	114
Abb. 114: Vergleich der ATR-IR-Spektren von 6 (···, oben) SBA-15_{extr} (–, oben) und SBA-15_{extr}-ImPrSO₃ (unten).	115
Abb. 115: Pulverröntgendiffraktogramm von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃	115
Abb. 116: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃ und dessen Porenradienverteilung nach BJH.	116
Abb. 117: Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃ (oben) und SBA-ImPrSO₃ (unten).	117
Abb. 118: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme von SBA-ImPrSO₃ und dessen Porenradienverteilung nach BJH.....	118
Abb. 119: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von H_3A und SBA-15_{extr}-Melm-A bei 125 MHz.....	119
Abb. 120: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-Py-A und SBA-15_{extr}-MePy-A bei 125 MHz.	120
Abb. 121: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-Py-A bei 99 MHz.....	120
Abb. 122: Pulverröntgendiffraktogramme von SBA-15_{extr}-Melm-A , SBA-15-Py-A und SBA-15_{extr}-MePy-A	121
Abb. 123: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isotherme und die dazu gehörige Porenradienverteilung nach BJH von SBA-15_{extr}-Melm-A (–) und von SBA-15-Py-A (···).	121
Abb. 124: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-ImPrSO₃ bei 125 MHz nach der Umsetzung mit H_3A	122
Abb. 125: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15_{extr}-Im , SBA-15_{extr}-ImH-A und SBA-15_{extr}-Melm-A bei 125 MHz.	123
Abb. 126: Pulverröntgendiffraktogramm von SBA-15_{extr}-ImH-A	123

- Abb. 127: Stickstoffadsorption/-desorptions-Isotherme und die dazu gehörige Porenradienverteilung nach BJH von **SBA-15_{extr}-ImH-A**. 124
- Abb. 128: Testreaktionen für die katalytische Aktivität der Materialien. 125
- Abb. 129: Strukturvorschlag für die nach der Umsetzung mit Methantrisulfonsäure erhaltenen Materialien, R: Melm, Py, MePy. 126
- Abb. 130: Vergleich ¹³C-NMR-Spektrum von **11** in DMSO-*d*₆ bei 101 MHz (deut. Lösungsmittel ausgeblendet) und ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15-MePy-I** mit dem ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15-MePy-PHTSO3** bei 125 MHz (Signale des Phenothiazinderivats im Material sind markiert). 128
- Abb. 131: ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren von **SBA-15-Melm-PHTSO3**, **SBA-15-MeEtlm-PHTSO3**, **SBA-15-Py-PHTSO3**, **SBA-15-Me3Py-PHTSO3** und **SBA-15-Qu-PHTSO3** bei 125 MHz. 128
- Abb. 132: Pulverröntgendiffraktogramme von **SBA-15-Melm-PHTSO3**, **SBA-15-MeEtlm-PHTSO3**, **SBA-15-Py-PHTSO3**, **SBA-15-MePy-PHTSO3**, **SBA-15-Me3Py-PHTSO3** und **SBA-15-Qu-PHTSO3**. 130
- Abb. 133: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen (links) mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen (rechts) nach BJH für ausgewählte Phenothiazinyl-funktionalisierte Materialien. 130
- Abb. 134: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von **11** (schwarz), **SBA-15-MeEtlm-X** (blau) und **SBA-15-Me3Py-X** (rot); X: PHTSO3 (–), I (⋯). 132
- Abb. 135: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von **SBA-15-Melm-PHTSO3**, **SBA-15-Py-PHTSO3**, **SBA-15-MePy-PHTSO3** und **SBA-15-Qu-PHTSO3**. 132
- Abb. 136: Cyclovoltammogramm von **SBA-15-Melm-PHTSO3** und **SBA-15-Qu-PHTSO3** an einer GC-Elektrode gegen Silber/Silberniträt in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (– – –). 133
- Abb. 137: Cyclovoltammogramm von **SBA-15-R-PHTSO3**, R: MeEtlm, Py, MePy, Me3Py an einer GC-Elektrode gegen Silber/Silberniträt in Dichlormethan, unbeladene GC-Elektrode (– – –) und Square-Wave-Voltammetrie (SW). 134
- Abb. 138: Thermogravimetrische Analyse von **SBA-15-Melm-PHTSO3** (–) und **SBA-15-Me3Py-PHTSO3** (⋯). 135

- Abb. 139: Vergleich ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** in CD_3OD bei 101 MHz und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15-Qu-I** bei 125 MHz mit dem ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **SBA-15-Qu-AcrSO₃** bei 125 MHz. 136
- Abb. 140: Vergleich ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** in CD_3OD bei 101 MHz mit den ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von **SBA-15-Melm-AcrSO₃**, **SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃** und **SBA-15-MePy-AcrSO₃** bei 125 MHz. 137
- Abb. 141: Festkörper-Fluoreszenzspektren von **16**, **SBA-15-Melm-AcrSO₃**, **SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃**, **SBA-15-MePy-AcrSO₃** und **SBA-15-Qu-AcrSO₃**. 139
- Abb. 142: Pulverröntgendiffraktogramme von **SBA-15-Melm-AcrSO₃**, **SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃**, **SBA-15-MePy-AcrSO₃** und **SBA-15-Qu-AcrSO₃**. 140
- Abb. 143: Thermogravimetrische Analyse von **SBA-15-Qu-AcrSO₃** (–) und **SBA-15-MeEtIm-AcrSO₃** (···). 141
- Abb. 144: Bilder von **SBA-15-MePy-PHTSO₃-BF₄**, **SBA-15-Py-PHTSO₃-BF₄** und **SBA-15-Me₃Py-PHTSO₃-BF₄** (von links). 142
- Abb. 145: Vergleich der ^{29}Si -MAS-Spektren von **SBA-15-MeEtIm-PHTSO₃-BF₄** mit (oben) und ohne CP (unten) bei 99 MHz. 143
- Abb. 146: ^{29}Si -MAS-Spektren von **SBA-15-Melm-PHTSO₃-BF₄** und **SBA-15-Py-PHTSO₃-BF₄** bei 99 MHz. 143
- Abb. 147: ^{29}Si -MAS-Spektren von **SBA-15-MePy-PHTSO₃-BF₄**, **SBA-15-Me₃Py-PHTSO₃-BF₄** und **SBA-15-Qu-PHTSO₃-BF₄** bei 99 MHz. 144
- Abb. 148: ESR-Spektren von **SBA-15-R-PHTSO₃-BF₄**; R: Melm, MeEtIm, Py, Me₃Py, Qu als Feststoffe bei 22 °C. 145
- Abb. 149: ESR-Spektrum von **17** (oben) und ESR-Spektren nach der Oxidation von **SBA-15-MePy-PHTSO₃** unter Verwendung von 1 eq. $\text{NO}(\text{BF}_4)$ (–) und 2 eq. $\text{NO}(\text{BF}_4)$ (···) (unten) als Feststoffe bei 22 °C. 146
- Abb. 150: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von **SBA-15-MePy-PHTSO₃** (schwarz), **SBA-15-MePy-PHTSO₃-BF₄** (blau) (Oxidation mit 1 (–) und 2 eq. $\text{NO}(\text{BF}_4)$ (···)). 147
- Abb. 151: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von **SBA-15-X-PHTSO₃-BF₄**; X: Melm und MeEtIm (oben), Py, Me₃Py und Qu (unten). 147

Abb. 152: Pulverröntgendiffraktogramme der mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierten Phenothiazinyl-haltigen Materialien, SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4 (Oxidation mit 1 (–) und 2 eq. NO(BF ₄) (···)).	150
Abb. 153: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen (links) mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen (rechts) nach BJH für ausgewählte mit Nitrosyltetrafluoroborat oxidierte Phenothiazinyl-funktionalisierte Materialien, SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4 (Oxidation mit 1 (orange) und 2 eq. NO(BF ₄) (grün, ···)).	150
Abb. 154: Vergleich der ¹³ C-CP-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-Me3Py-PHTSO3 mit SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I und SBA-15-MePy-PHTSO3 mit SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6 bei 125 MHz.	153
Abb. 155: Vergleich der ²⁹ Si-MAS-NMR-Spektren von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I (mit CP) und SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6 (mit und ohne CP) bei 99 MHz.	154
Abb. 156: Festkörper-UV/Vis-Spektren mit normierter Intensität von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-X (blau); X: I (–), BF ₄ (···) und SBA-15-MePy-PHTSO3-X (rot); X: SbCl ₆ (–), BF ₄ (···).	154
Abb. 157: Vergleich der ESR-Spektren von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I (–) und SBA-15-Me3Py-PHTSO3-BF4 (···) als Feststoff bei 22 °C und Vergrößerung des ESR-Spektrums von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I .	156
Abb. 158: Vergleich der ESR-Spektren von SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6 (–), SBA-15-MePy-PHTSO3-BF4 (···) und 17 (Fenster) als Feststoff bei 22 °C.	157
Abb. 159: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I und SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6 .	158
Abb. 160: Stickstoffadsorptions/-desorptions-Isothermen mit den dazugehörigen Porenradienverteilungen nach BJH von SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6 (–) und SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I (···).	159
Abb. 161: Übersicht der für die kationische Funktionalisierung der Materialoberfläche synthetisierten Alkoxysilane.	161
Abb. 162: Ionenaustausch auf dem mesoporösen Material zur Immobilisierung verschiedener Sulfonate.	162
Abb. 163: Oxidation des Phenothiazin-haltigen Materials mit Nitrosyltetrafluoroborat und Antimonpentachlorid möglich.	163
Abb. 164: Oxidation des <i>N</i> -Phenothiazinylproansulfonats.	164

Abb. 165: Oxidation des Polymers mit Nitrosyltetrafluoroborat.	165
Abb. 166: In der Arbeit verwendete Kationen mit Atomnummerierung für die NMR-Spektren und ihre verwendeten Abkürzungen für die Materialbezeichnungen.	197
Abb. 167: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 1 in CD_3CN bei 80 MHz.	XIX
Abb. 168: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CD_3CN bei 400 MHz.	XIX
Abb. 169: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	XIX
Abb. 170: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CD_3CN bei 119 MHz.	XX
Abb. 171: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 4 in CD_3CN bei 80 MHz.	XX
Abb. 172: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 5 in CD_3CN bei 400 MHz.	XX
Abb. 173: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 5 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	XXI
Abb. 174: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 5 in CD_3CN bei 119 MHz.	XXI
Abb. 175: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN bei 119 MHz.	XXI
Abb. 176: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN bei 400 MHz, Ausschnitt: Kopplung der Imidazolprotonen zu denen der Propylkette.	XXII
Abb. 177: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).	XXII
Abb. 178: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).	XXIII
Abb. 179: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	XXIII
Abb. 180: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in CD_3CN bei 80 MHz.	XXIII
Abb. 181: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	XXIV
Abb. 182: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in CD_3CN bei 80 MHz.	XXIV
Abb. 183: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 9 in CDCl_3 bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	XXIV
Abb. 184: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 9 in CD_3CN bei 119 MHz.	XXV
Abb. 185: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 10 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	XXV
Abb. 186: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 10 in CD_3CN bei 80 MHz.	XXV

Abb. 187: ^1H -NMR des violetten Feststoffes bei der Synthese von Verbindung 11 in D_2O bei 400 MHz.....	XXVI
Abb. 188: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3OD bei 400 MHz.	XXVI
Abb. 189: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3OD (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).....	XXVII
Abb. 190: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3OD (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).....	XXVII
Abb. 191: ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3CN bei 162 MHz.....	XXVIII
Abb. 192: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 400 MHz.	XXVIII
Abb. 193: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.....	XXVIII
Abb. 194: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN bei 400 MHz.	XXIX
Abb. 195: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).....	XXIX
Abb. 196: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).	XXX
Abb. 197: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.	XXX
Abb. 198: ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN bei 162 MHz.....	XXXI
Abb. 199: ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung 15 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 162 MHz.	XXXI
Abb. 200: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD_3OD bei 101 MHz.	XXXI
Abb. 201: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD_3OD bei 600 MHz.....	XXXII
Abb. 202: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD_3OD (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).....	XXXII
Abb. 203: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD_3OD (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).....	XXXIII
Abb. 204: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 400 MHz.....	XXXIII
Abb. 205: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in $\text{DMSO}-d_6$ (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).....	XXXIV
Abb. 206: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in $\text{DMSO}-d_6$ (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).	XXXIV
Abb. 207: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 18 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 101 MHz.	XXXV

Abb. 208: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 19 in $\text{DMSO-}d_6$ bei 101 MHz.	XXXV
Abb. 209: ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung 19 in $\text{DMSO-}d_6$ bei 162 MHz.	XXXV
Abb. 210: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO-}d_6$ bei 600 MHz.	XXXVI
Abb. 211: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO-}d_6$ (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).	XXXVI
Abb. 212: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO-}d_6$ (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).	XXXVII
Abb. 213: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO-}d_6$ bei 151 MHz, deut. Lösungs- mittel ausgeblendet.	XXXVII
Abb. 214: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-Melm-I , SBA-15-R-I ; R: MelmEt, Py, SBA-15_{extr}-MePy-I , SBA-15-R-I ; R: Me3Py, Qu (von oben nach unten) bei 125 MHz.	XXXVIII
Abb. 215: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-ImPrSO3 bei 125 MHz.	XXXIX
Abb. 216: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-ImPrSO3 bei 125 MHz.	XXXIX
Abb. 217: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-R-A ; R: Melm, MePy (von oben nach unten) bei 125 MHz.	XXXIX
Abb. 218: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-ImH-A bei 125 MHz.	XXXIX
Abb. 219: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-R-PHTSO3 ; R: Melm MelmEt, Py, MePy, Me3Py, Qu (von oben nach unten) bei 125 MHz.	XL
Abb. 220: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-R-AcrSO3 ; R: Melm MelmEt, MePy, Qu (von oben nach unten) bei 125 MHz.	XLI
Abb. 221: ATR-IR-Spektrum von 1	XLII
Abb. 222: ATR-IR-Spektrum von 2	XLII
Abb. 223: ATR-IR-Spektrum von 3	XLIII
Abb. 224: ATR-IR-Spektrum von 4	XLIII
Abb. 225: ATR-IR-Spektrum von 5	XLIV
Abb. 226: ATR-IR-Spektrum von 7	XLIV
Abb. 227: ATR-IR-Spektrum von 8	XLV
Abb. 228: ATR-IR-Spektrum von 9	XLV
Abb. 229: ATR-IR-Spektrum von 10	XLVI
Abb. 230: ATR-IR-Spektrum von 13	XLVI
Abb. 231: ATR-IR-Spektrum von 14	XLVII

Abb. 232: ATR-IR-Spektrum von 15	XLVII
Abb. 233: ATR-IR-Spektrum von 17	XLVIII
Abb. 234: ATR-IR-Spektrum von 18	XLVIII
Abb. 235: ATR-IR-Spektrum von 19	XLIX
Abb. 236: ATR-IR-Spektrum von 20	XLIX
Abb. 237: ATR-IR-Spektrum von 21	L
Abb. 238: ATR-IR-Spektren der Iodidhaltigen Materialien, SBA-15_{extr}-Melm-I , SBA-15-MeEtIm-I , SBA-15_{extr}-MePy-I (von oben nach unten).	L
Abb. 239: ATR-IR-Spektren der Iodidhaltigen Materialien, SBA-15-R-I mit R: MePy, Me3Py, Qu (von oben nach unten).	LI
Abb. 240: ATR-IR-Spektrum von SBA-15_{extr}-Im	LI
Abb. 241: ATR-IR-Spektrum von SBA-ImPrSO3	LII
Abb. 242: ATR-IR-Spektren von SBA-15_{extr}-Melm-A , SBA-15-Py-A , SBA-15_{extr}-MePy-A und SBA-15_{extr}-ImH-A (von oben nach unten).	LII
Abb. 243: ATR-IR-Spektren der Phenothiazin-haltigen Materialien, SBA-15-R-PHTSO3 ; R: Melm, MeEtIm, Py (von oben nach unten).	LIII
Abb. 244: ATR-IR-Spektren der Phenothiazin-haltigen Materialien, SBA-15-R-PHTSO3 ; R: MePy, Me3Py, Qu (von oben nach unten).	LIII
Abb. 245: ATR-IR-Spektren der Acridon-haltigen Materialien, SBA-15-R-AcrSO3 ; R: Melm, MeImEt, MePy, Qu (von oben nach unten).	LIV
Abb. 246: ATR-IR-Spektren von SBA-15-R-PHTSO3-BF4 ; R: Melm, MeEtIm, Py (von oben nach unten).	LIV
Abb. 247: ATR-IR-Spektren von SBA-15-R-PHTSO3-BF4 ; R: MePy nach 1 eq. NO(BF ₄), MePy nach 2 eq. NO(BF ₄), Me3Py, Qu (von oben nach unten).	LV
Abb. 248: ATR-IR-Spektrum von SBA-15-Me3Py-PHTSO3-I	LV
Abb. 249: ATR-IR-Spektrum von SBA-15-MePy-PHTSO3-SbCl6	LVI

7.2 Schemataverzeichnis

Schema 1: Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme ausgehend von Natrium-imidazolid.	33
Schema 2: Synthese von 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-3-methylimidazoliumiodid	34
Schema 3: Synthese der imidazolbasierten Linkersysteme ausgehend von Natrium-2-ethyl-imidazolid.....	40
Schema 4: Synthese der in dieser Arbeit verwendeten pyridinhaltigen Linkersysteme.	41
Schema 5: Verwendete Syntheseroute für Natrium- <i>N</i> -phenothiazinylpropansulfonat mit anschließendem Ionenaustausch.....	45
Schema 6: Synthese von Tetraphenylphosphonium-3,7-dibrom- <i>N</i> -phenothiazinylpropansulfonat.	61
Schema 7: Synthese von Tetraphenylphosphonium- <i>N</i> -9-acridonylpropansulfonat mit nachfolgendem Ionenaustausch.	63
Schema 8: Synthese von <i>N</i> -Phenothiazindiypropansulfonat.	72
Schema 9: Synthese von Natrium- <i>S,S</i> -dioxo- <i>N</i> -phenothiazinylpropansulfonat.	80
Schema 10: Synthese von <i>S</i> -Oxo- <i>N</i> -phenothiazinylpropansulfonaten.	81
Schema 11: Synthese von 3,7-Dibrom- <i>N</i> -phenothiazindiypropansulfonat.	91
Schema 12: Synthese von Poly(3,7- <i>N</i> -methylphenothiazinylmethylen).	95
Schema 13: Synthese von Poly(3,7- <i>N</i> -methylphenothiazindiylmethylentetrafluoroborat)....	96
Schema 14: Synthese von SBA-15	98
Schema 15: Synthese der iodidhaltigen heterogenen funktionalisierten Materialien.....	103
Schema 16: Synthese von SBA-15_{extr}-Im	112
Schema 17: Synthese von SBA-15_{extr}-ImPrSO₃	113
Schema 18: Synthese von SBA-ImPrSO₃	116
Schema 19: Ziel des Ionenaustauschs mit Methantrisulfonsäure (R': Me, Et; R: MeIm, Py, MePy).	119
Schema 20: Ziel der Protonierung des Materials mit R: Im, ImPrSO ₃ durch die Methansulfonsäure.....	122
Schema 21: Synthese der phenothiazinylhaltigen Materialien mittels Ionenaustausch; R: MeIm, MeEtIm, Py, MePy, Me ₃ Py, Qu.....	127
Schema 22: Synthese von acridonylhaltigen Materialien mittels Ionenaustausch (R: MeIm, MeEtIm, MePy, Qu).	136

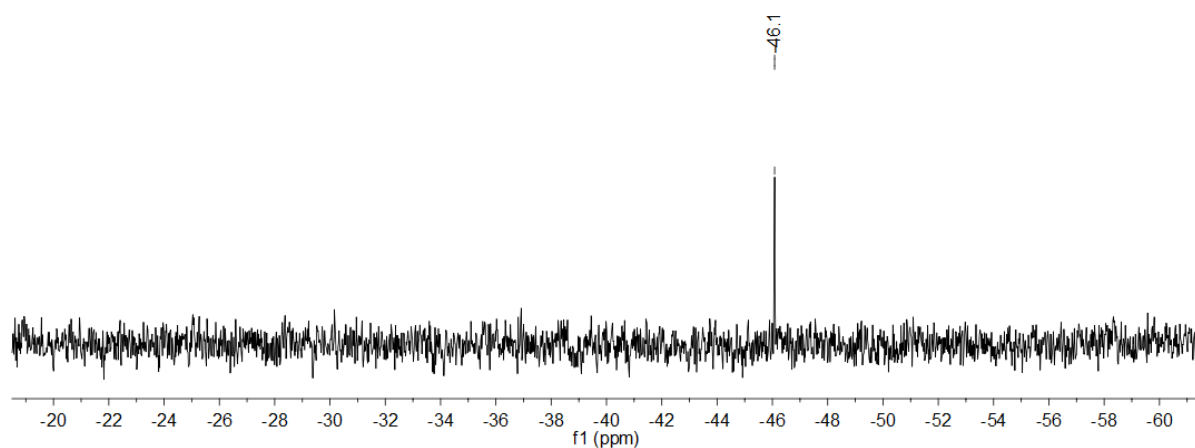
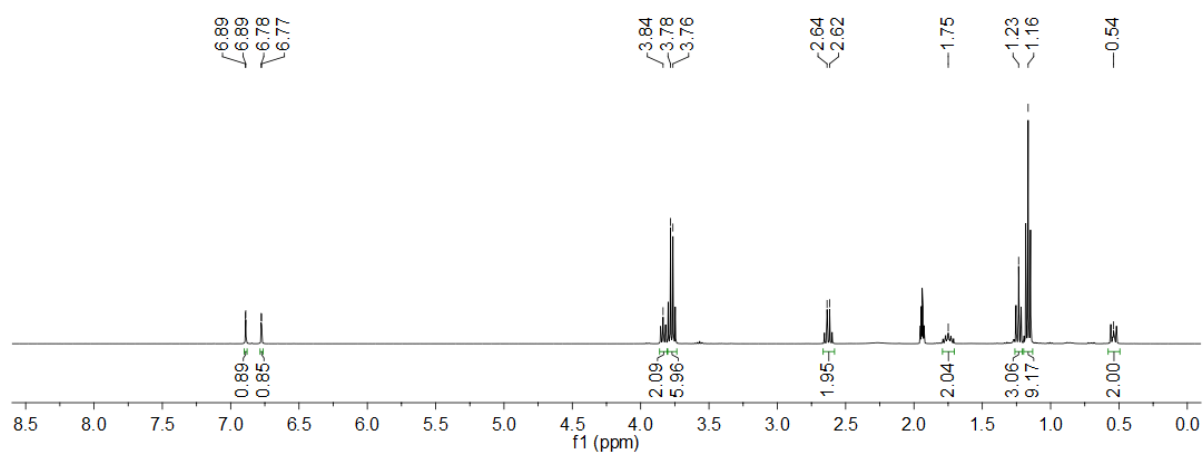
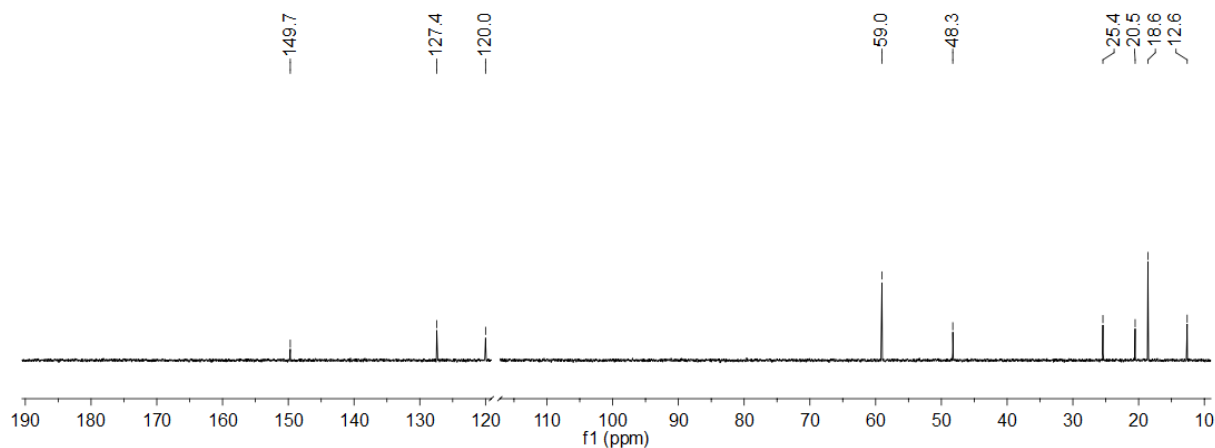
Schema 23: Oxidation der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien mit Nitrosyl-tetrafluoroborat; R: Melm, MeEtlm, Py, MePy, Me3Py, Qu.	142
Schema 24: Hypothese zur Oxidation der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien mit weiteren Oxidationsmitteln.	152
Schema 25: Temperaturprogramm zum Kalzinieren von zuvor extrahiertem SBA-15.	167

7.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Elementaranalyse zu Verbindung 3	35
Tab. 2: Freie Transportenergie $\Delta G_t^{\circ[140]}$, die Hydratationsenergie ΔG_{hydr} und Ionenradien für die ausgewählten Ionen.	47
Tab. 3: Elementaranalyse zu Verbindung 11	51
Tab. 4: Elementaranalyse zu Verbindung 14	62
Tab. 5: Elementaranalyse zu Verbindung 15	66
Tab. 6: Elementaranalyse zu Verbindung 16	66
Tab. 7: Elementaranalyse zu Verbindung 17	74
Tab. 8: Übersicht der zu den UV/Vis-Maxima gehörenden Extinktionskoeffizienten von 17 in abs. Methanol und entgastes Wasser.	77
Tab. 9: Elementaranalyse zu Verbindung 20	86
Tab. 10: Übersicht der zu den UV/Vis-Maxima gehörenden Extinktionskoeffizienten von 21 in abs. Methanol und entgastem Wasser.	92
Tab. 11: Elementaranalyse zu Verbindung 22	96
Tab. 12: Elementaranalyse zu Verbindung 23	97
Tab. 13: Elementaranalyse zu Verbindung 24	99
Tab. 14: Zusammenfassung der Materialparameter der iodidhaltigen funktionalisierten Materialien.	109
Tab. 15: Experimentell bestimmter Stickstoffgehalt und daraus berechnete Beladung an PropR-I.	110
Tab. 16: Zusammenfassung der Materialparameter der mit H ₃ A funktionalisierten Materialien (– : nicht bestimmt).	121

Tab. 17: Experimentell bestimmter Stickstoff- und Schwefelgehalt und daraus berechnete Beladung an Kationen und Anionen, sowie durch die Titration des Filtrats bestimmtes ausgetauschtes Iodid.....	124
Tab. 18: Zusammenfassung des Testes auf katalytische Aktivität.	125
Tab. 19: Zusammenfassung der Beladung der Phenothiazin-haltigen Materialien.....	129
Tab. 20: Zusammenfassung der Materialparameter der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien (–: nicht bestimmt).....	131
Tab. 21: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der Phenothiazinyl-funktionalisierten Materialien.	133
Tab. 22: Zusammenfassung der Gewichtsanteile der funktionalisierten Materialien von SBA-15-Melm-PHTSO3 und SBA-15-Me3Py-PHTSO3	135
Tab. 23: Beladung der Acridonyl-funktionalisierten Materialien.	138
Tab. 24: Zusammenfassung der Emissionsmaxima der Festkörper-Fluoreszenzspektren. ...	139
Tab. 25: Materialparameter der Acridonyl-funktionalisierten Materialien.....	140
Tab. 26: Zusammenfassung der Gewichtsanteile der funktionalisierten Materialien SBA-15-MeEtlm-AcrSO3 und SBA-15-Qu-AcrSO3	141
Tab. 27: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima der Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien (S: Schulter).....	148
Tab. 28: Zusammenfassung der Beladung der Phenothiazindiyl-haltigen Materialien.....	149
Tab. 29: Zusammenfassung der Materialparameter der Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien.	151
Tab. 30: Vergleich der Absorptionsmaxima der Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien nach der Oxidation mit Iod, Antimonpentachlorid und zwei Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat.	155
Tab. 31: Zusammenfassung der Beladung der weiteren Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien.	158
Tab. 32: Zusammenfassung der Materialparameter der mit weiteren Oxidationsmittel oxidierten Phenothiazindiyl-funktionalisierten Materialien.	159
Tab. 33: Messkerne und ihre gerätespezifischen Messfrequenzen.	168
Tab. 34: Resonanzsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. ^[168]	168
Tab. 35: Messparameter für die MAS-NMR-Spektren.	169

7.4 Übersicht über die nicht in Kap. 3 gezeigten NMR-Spektren

Abb. 167: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 1 in CD_3CN bei 80 MHz.Abb. 168: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CD_3CN bei 400 MHz.Abb. 169: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

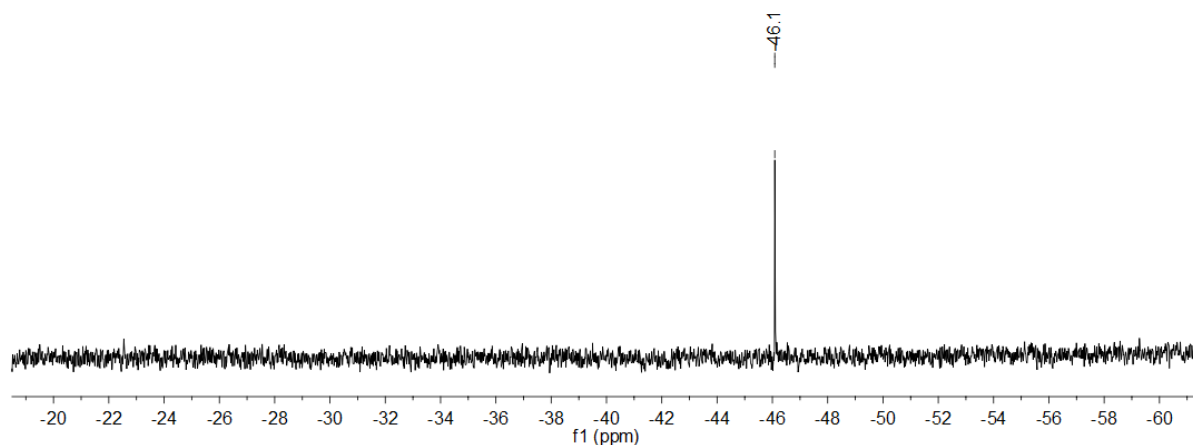


Abb. 170: ²⁹Si-NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CD₃CN bei 119 MHz.

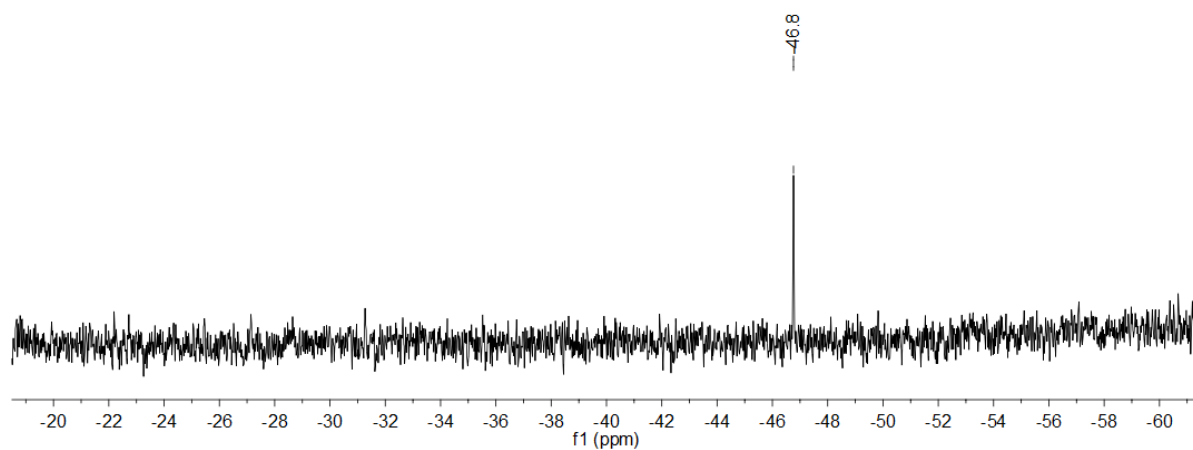


Abb. 171: ²⁹Si-NMR-Spektrum von Verbindung 4 in CD₃CN bei 80 MHz.

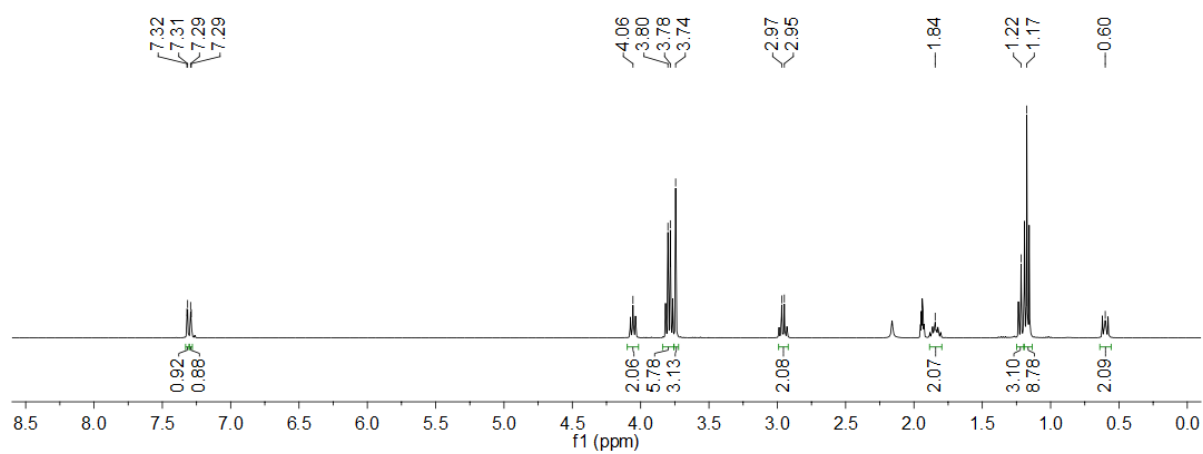


Abb. 172: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 5 in CD₃CN bei 400 MHz.

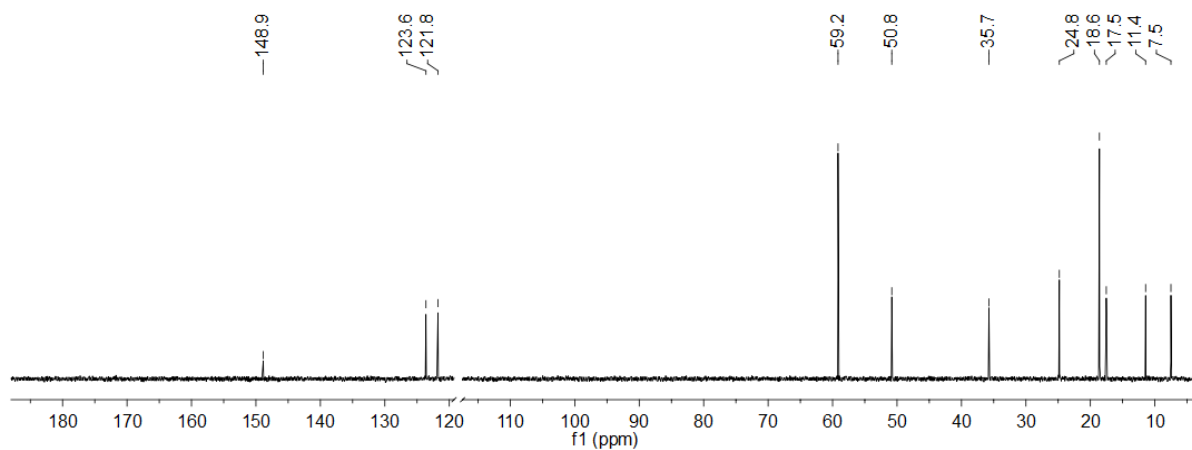


Abb. 173: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 5 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

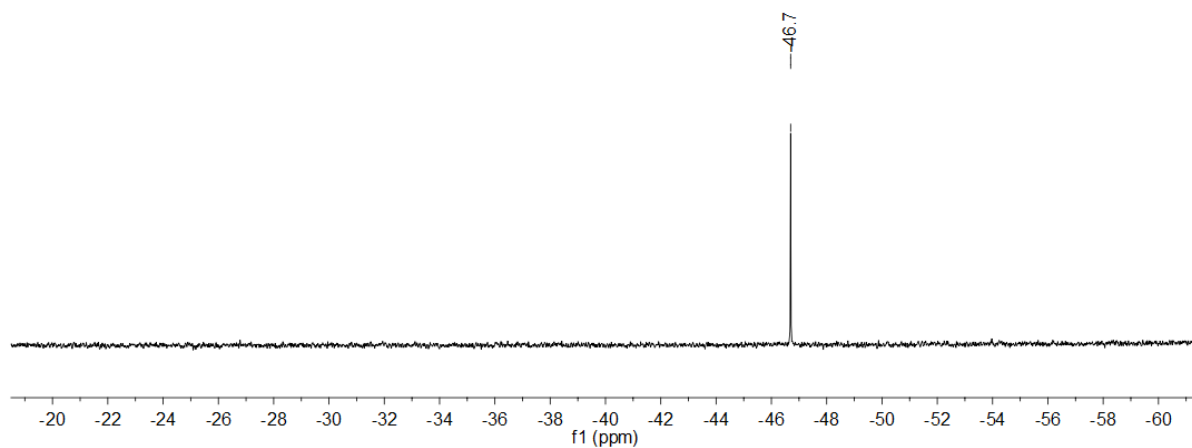


Abb. 174: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 5 in CD_3CN bei 119 MHz.

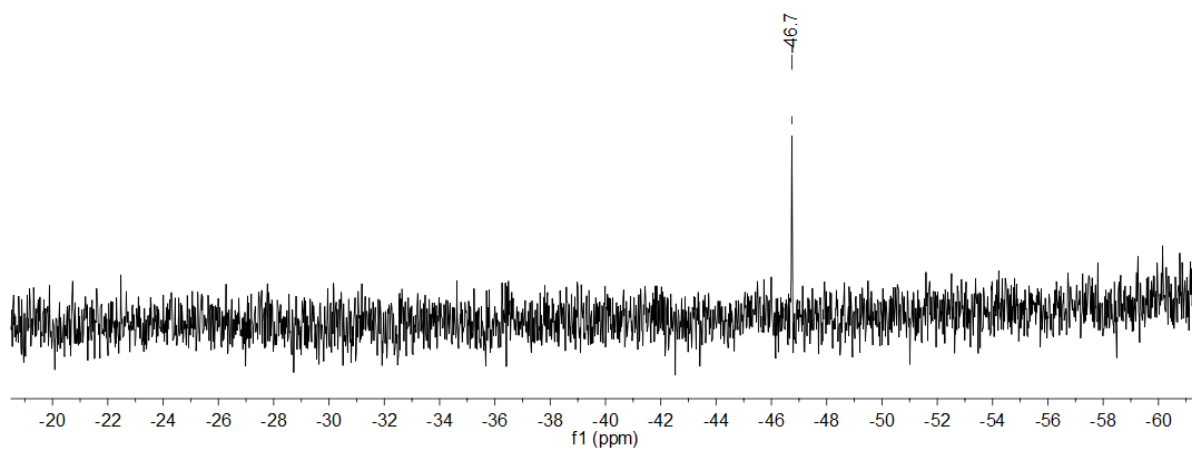


Abb. 175: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN bei 119 MHz.

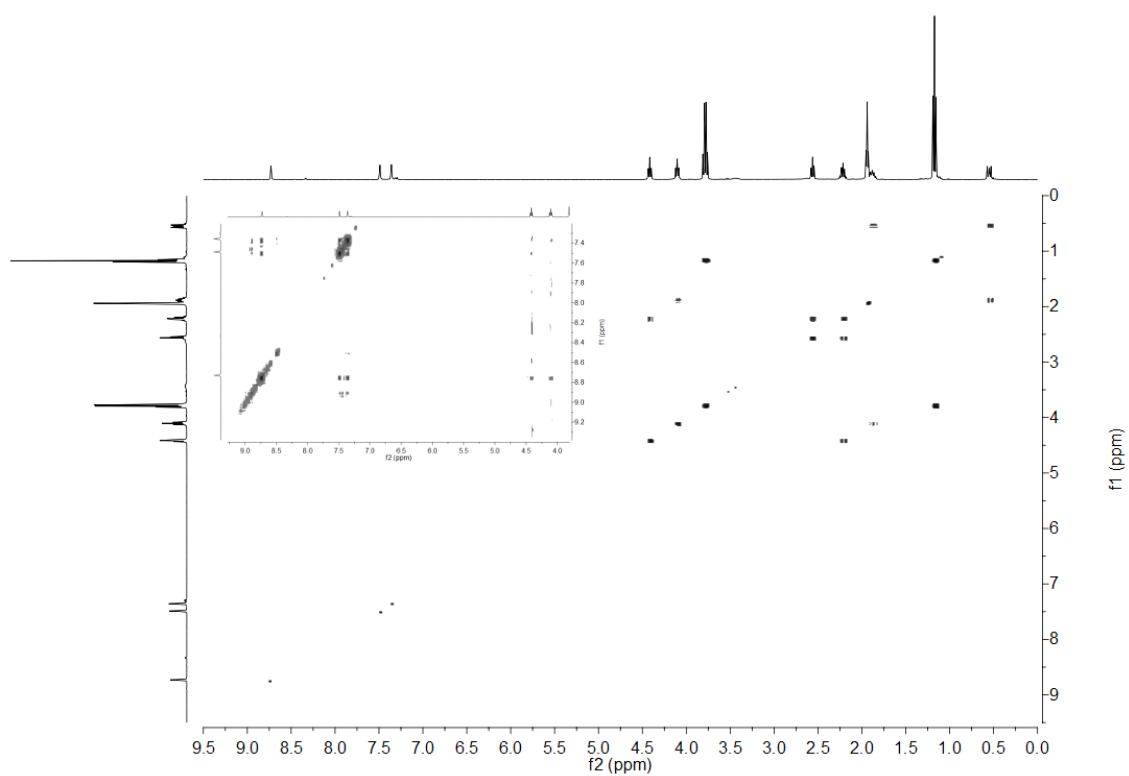


Abb. 176: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN bei 400 MHz, Ausschnitt: Kopplung der Imidazolprotonen zu denen der Propylkette.

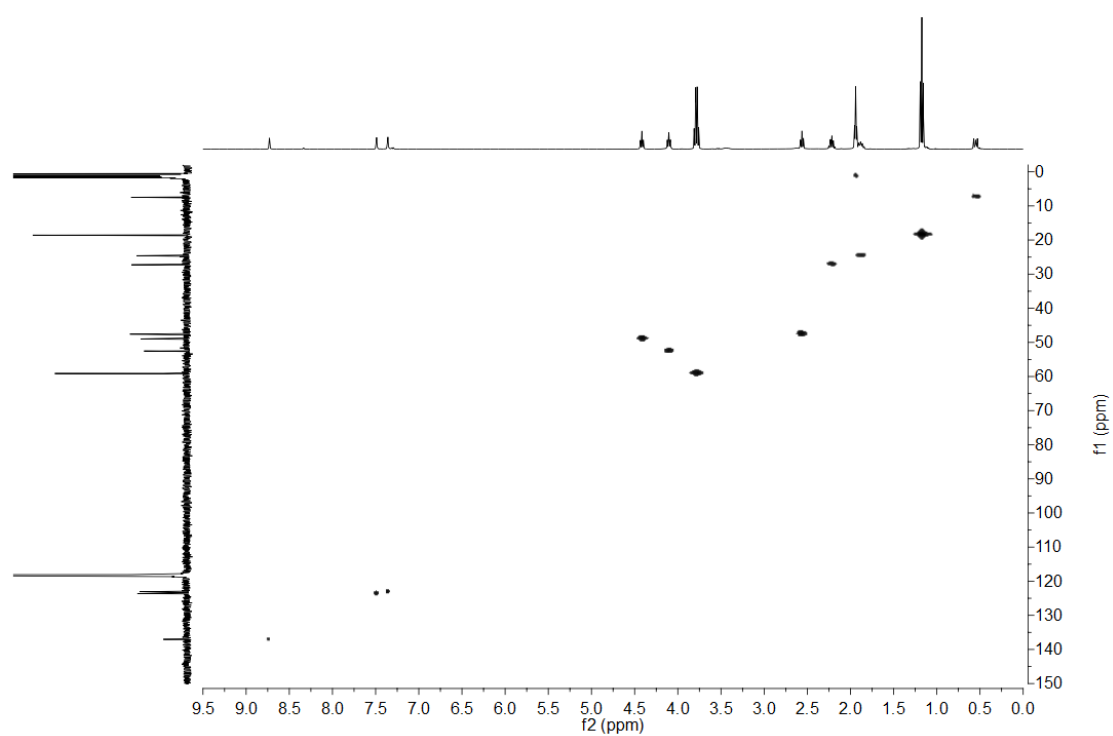


Abb. 177: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

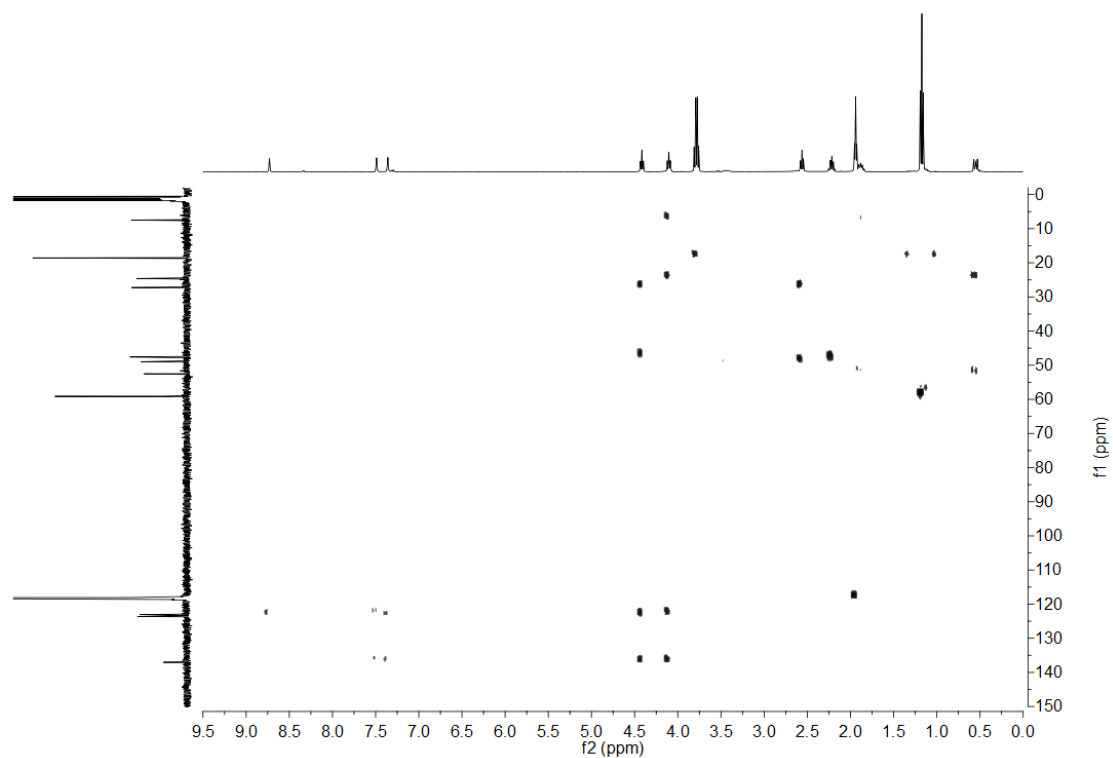


Abb. 178: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

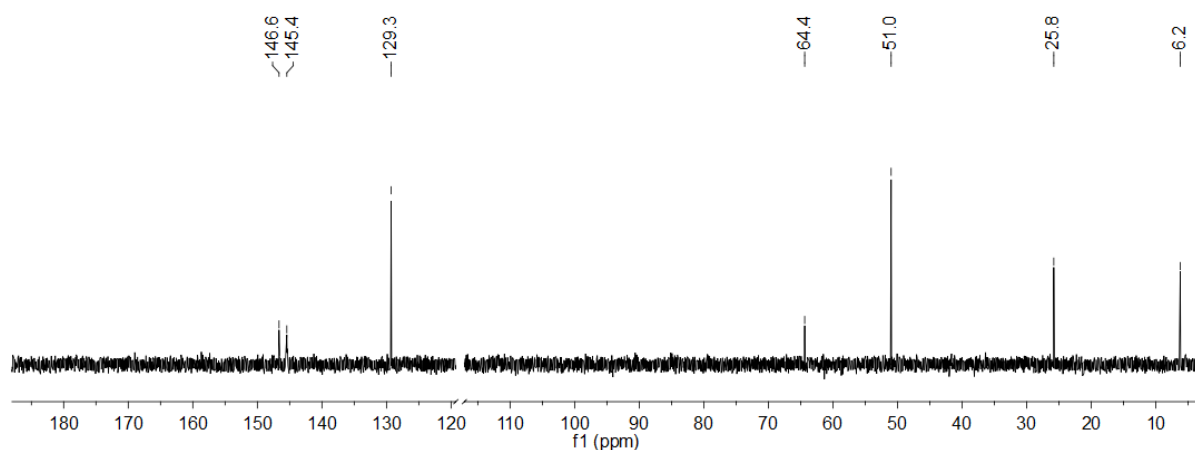


Abb. 179: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

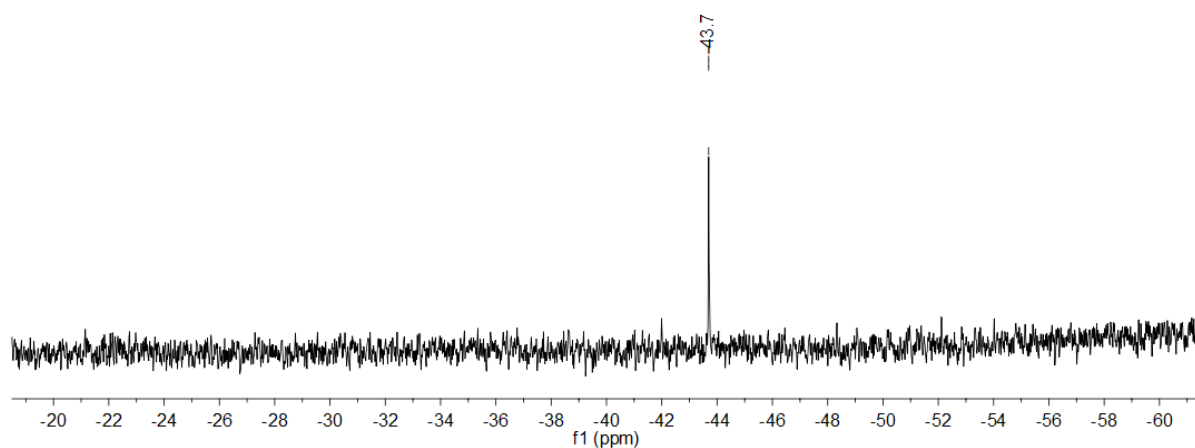


Abb. 180: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in CD_3CN bei 80 MHz.

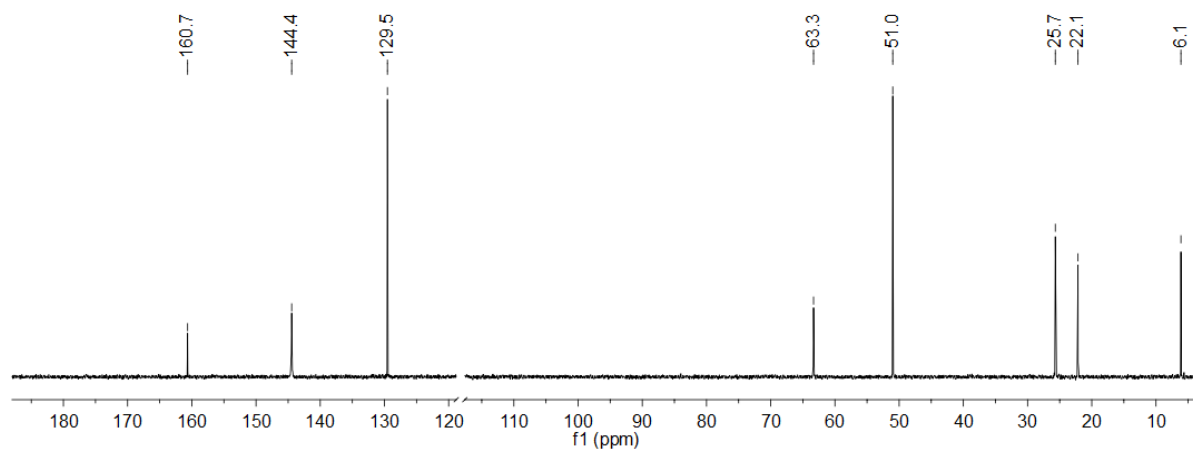


Abb. 181: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

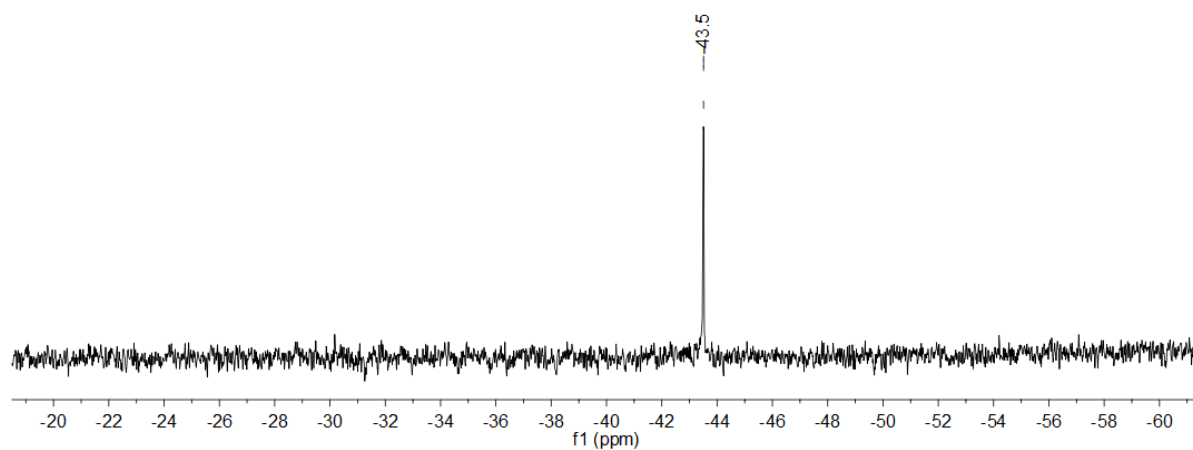


Abb. 182: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in CD_3CN bei 80 MHz.

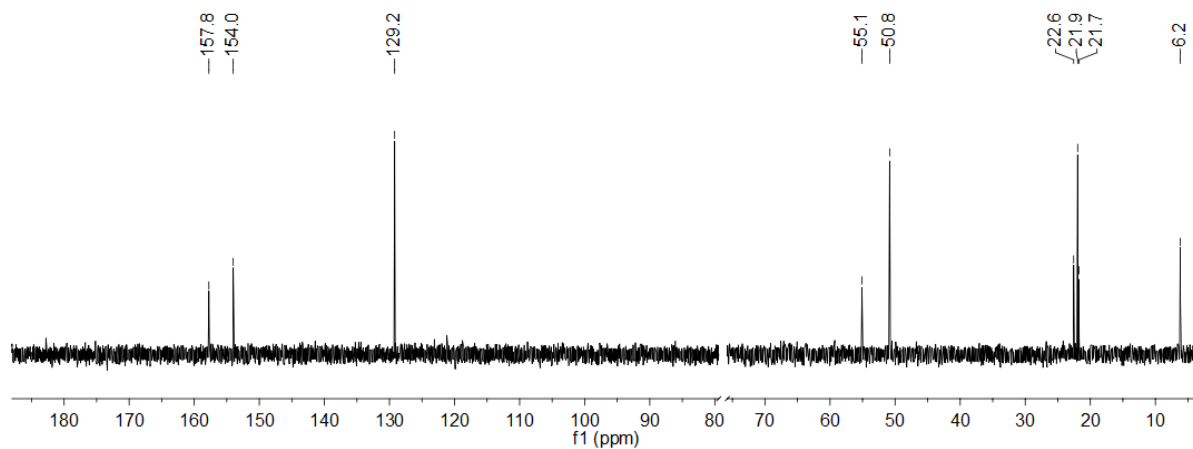


Abb. 183: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 9 in CDCl_3 bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

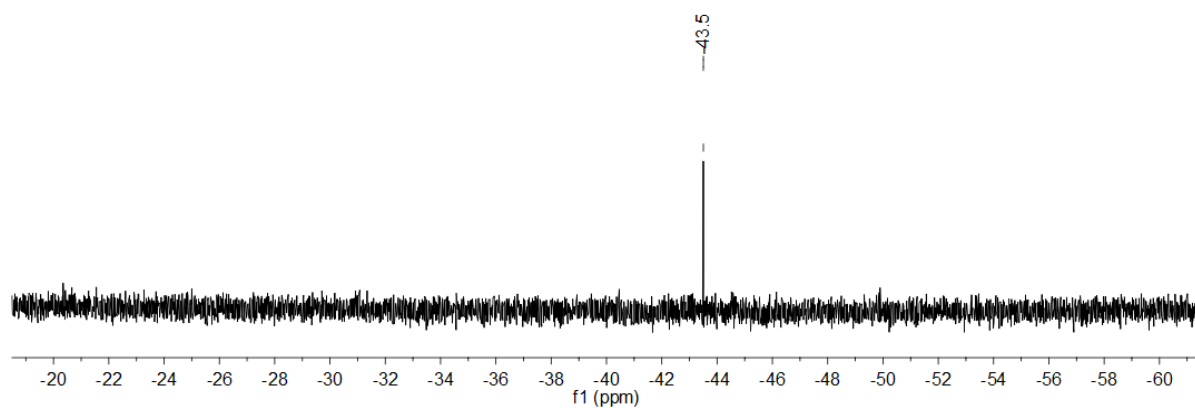


Abb. 184: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 9 in CD_3CN bei 119 MHz.

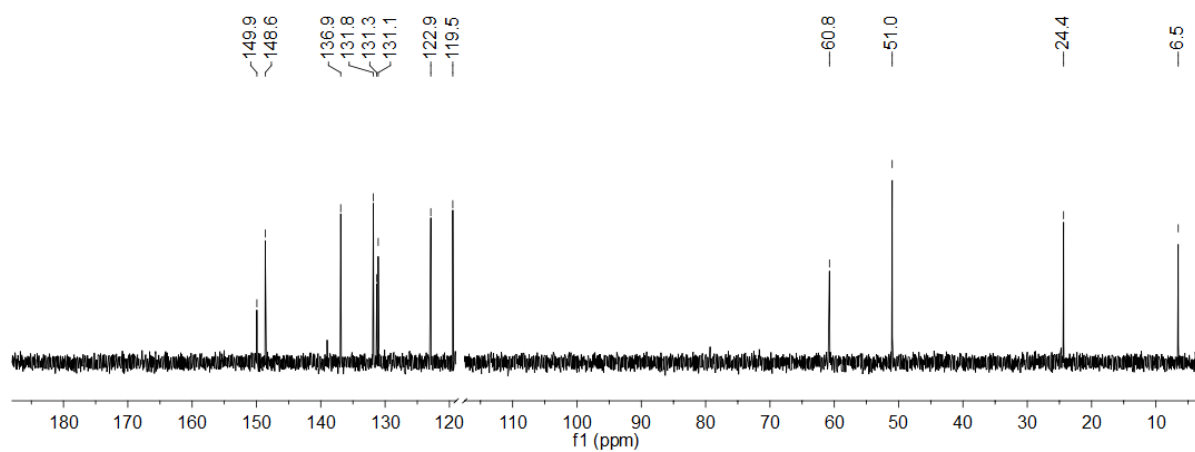


Abb. 185: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 10 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

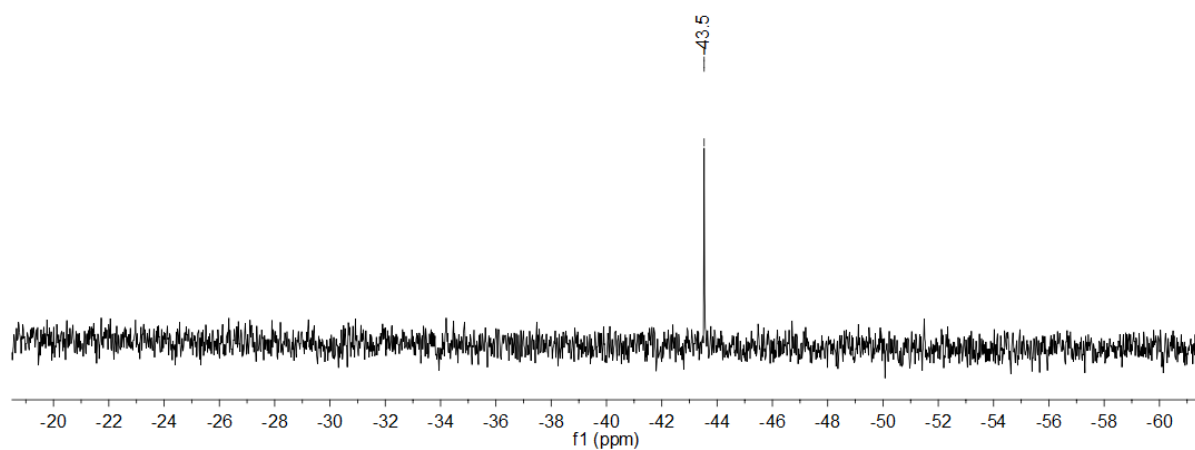


Abb. 186: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 10 in CD_3CN bei 80 MHz.

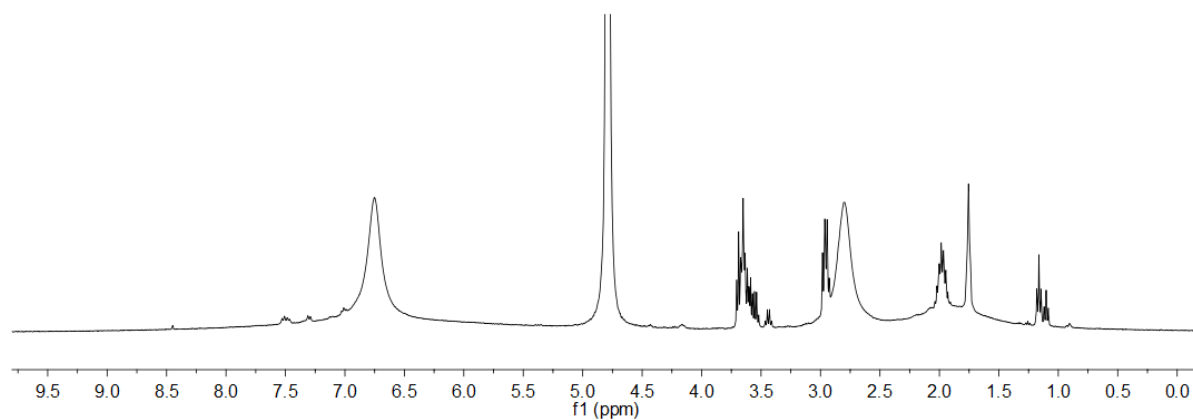


Abb. 187: ^1H -NMR des violetten Feststoffes bei der Synthese von Verbindung 11 in D_2O bei 400 MHz.

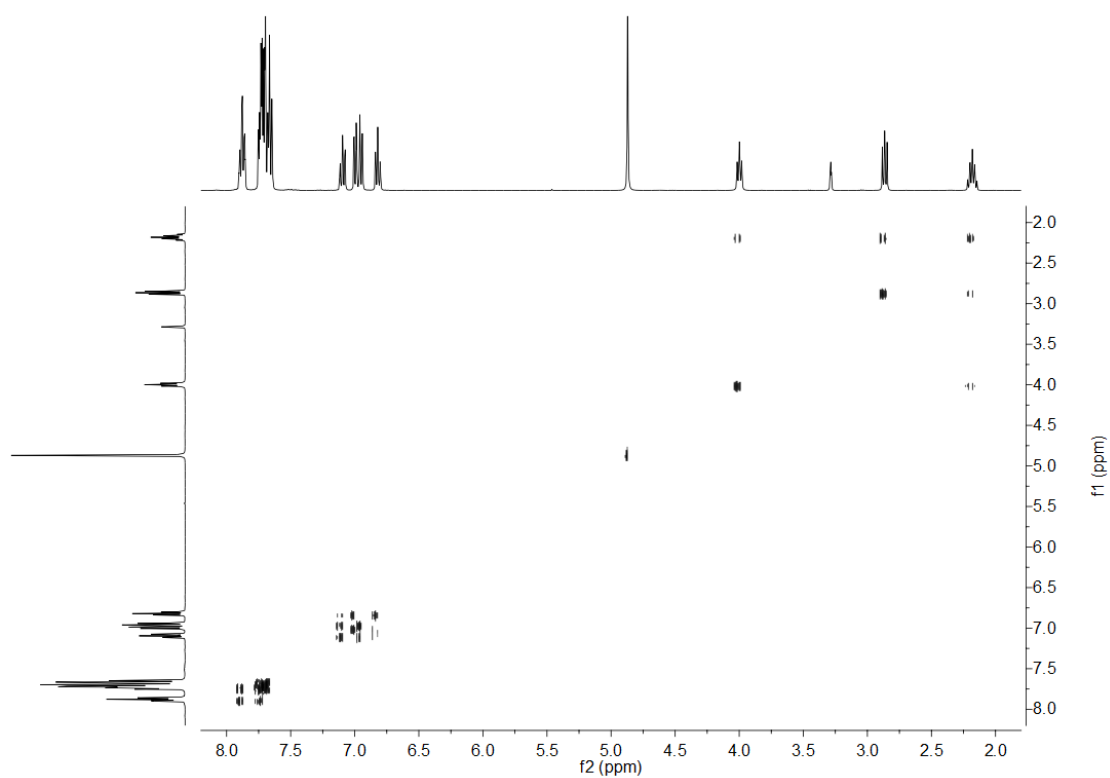


Abb. 188: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3OD bei 400 MHz.

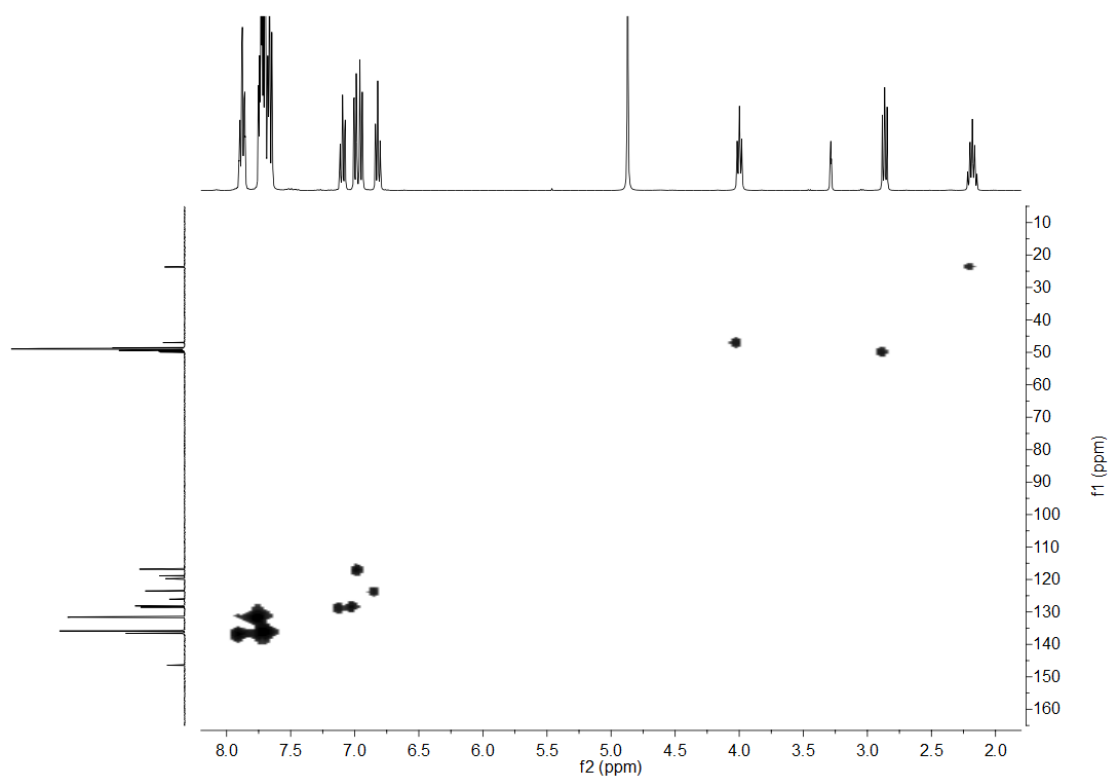


Abb. 189: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3OD (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

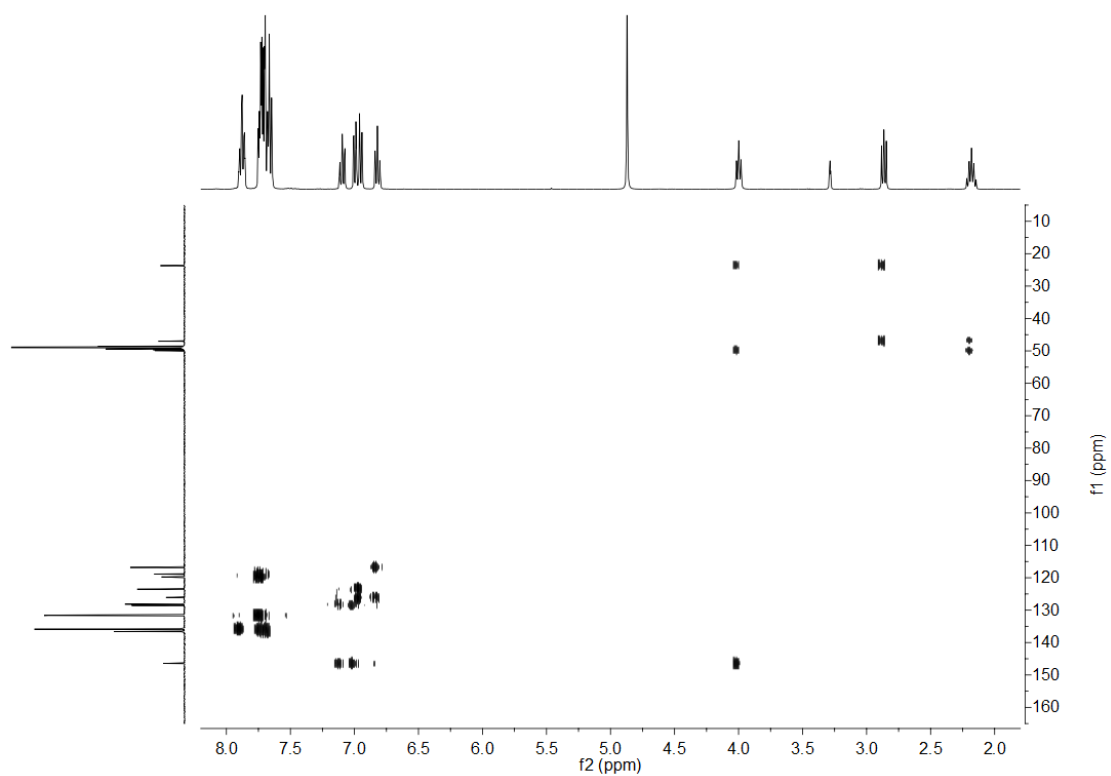


Abb. 190: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3OD (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

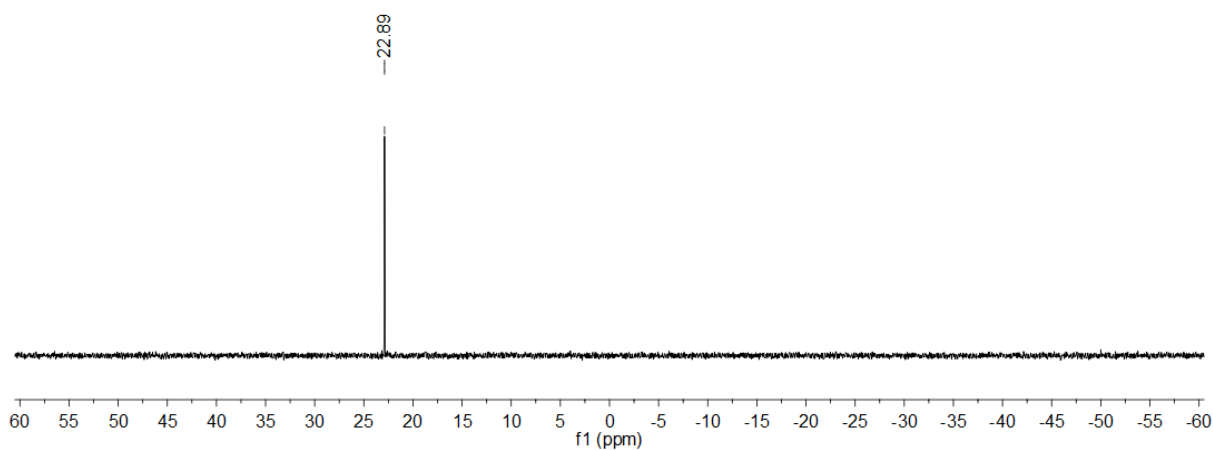


Abb. 191: ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD_3CN bei 162 MHz.

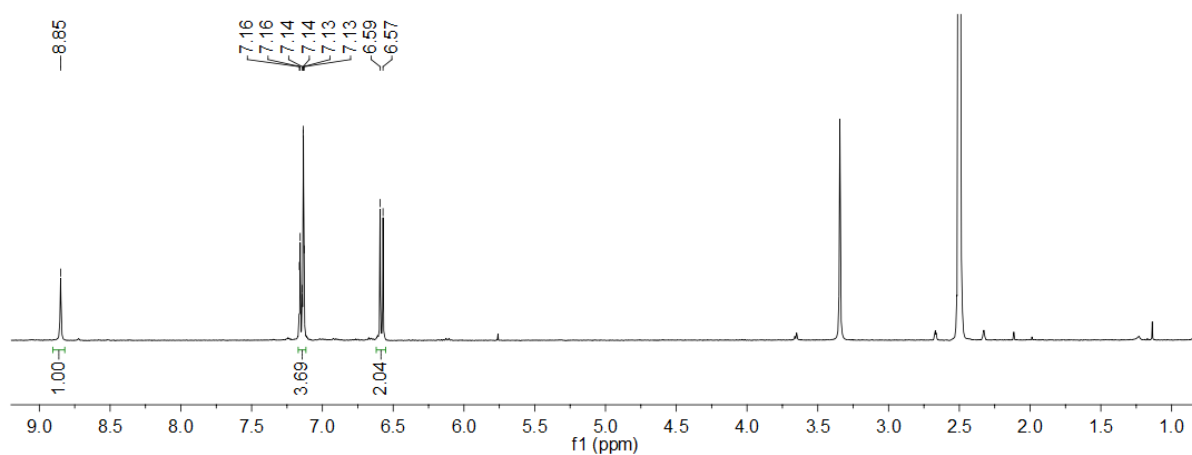


Abb. 192: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 400 MHz.

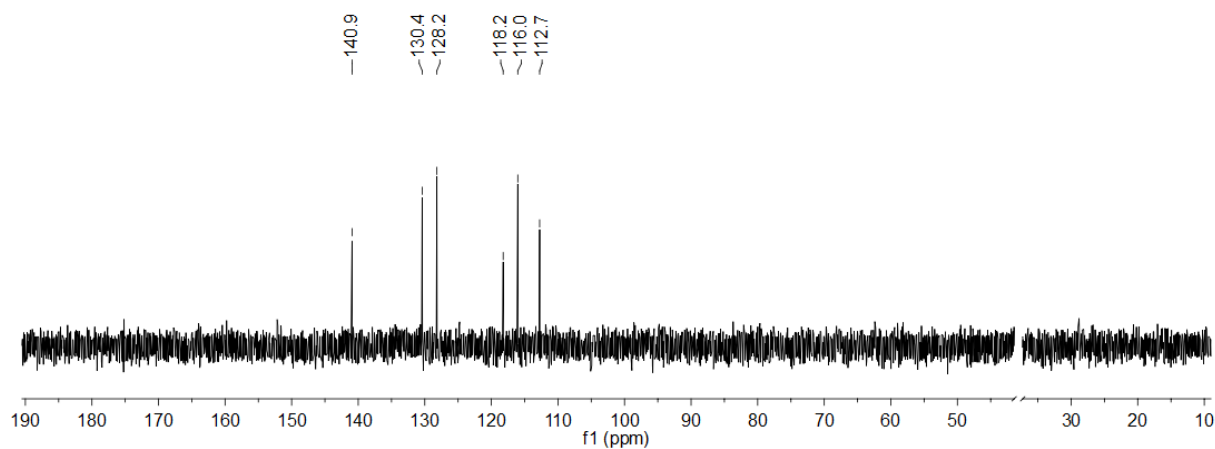


Abb. 193: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

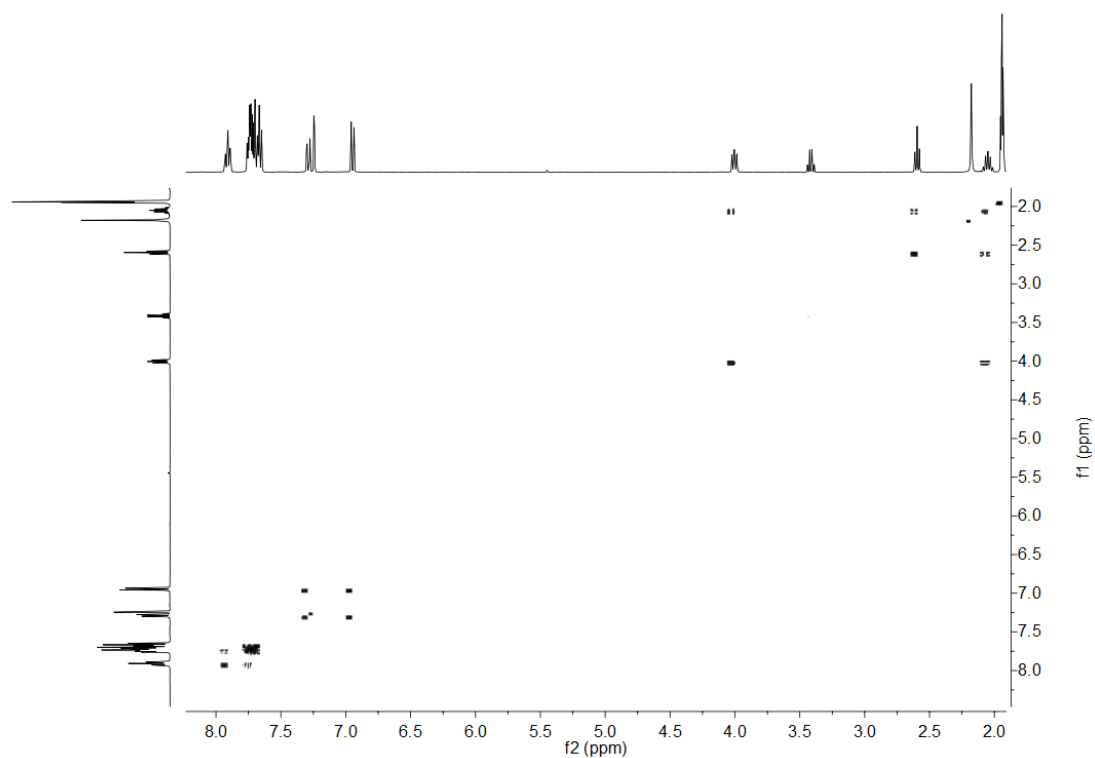


Abb. 194: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN bei 400 MHz.

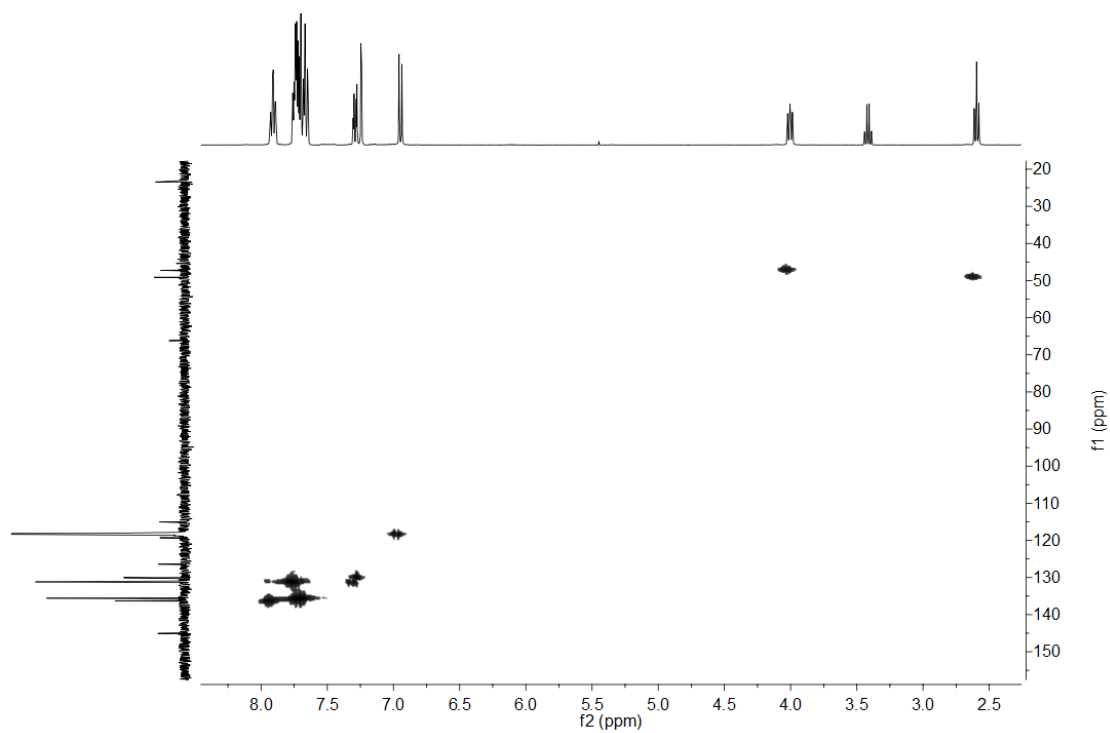


Abb. 195: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

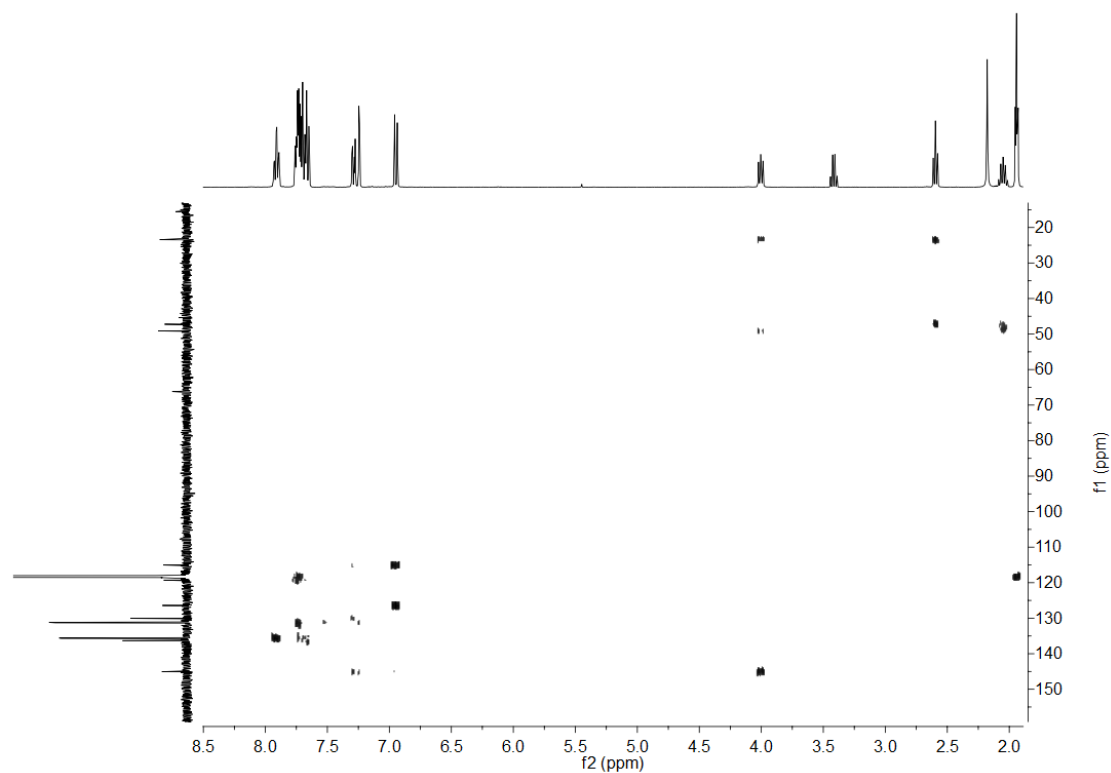


Abb. 196: $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

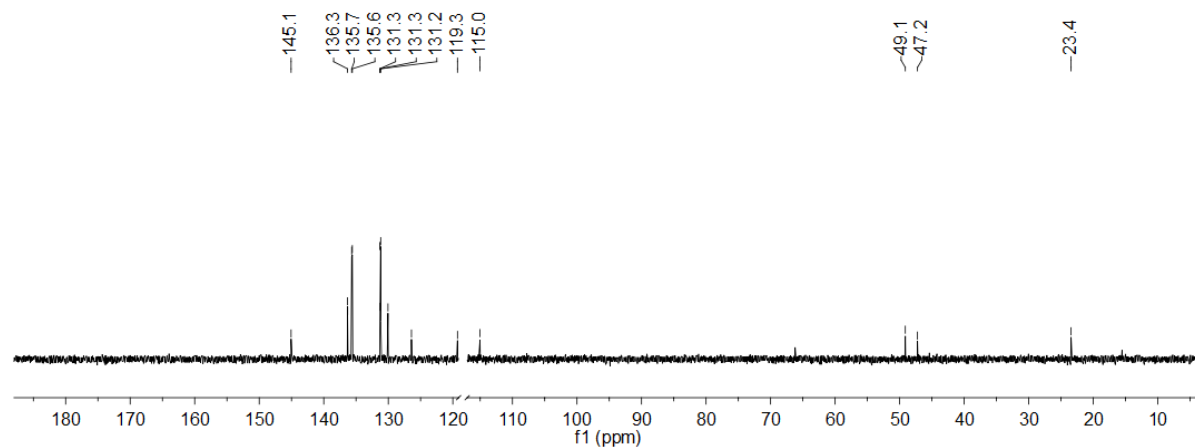


Abb. 197: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD_3CN bei 101 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

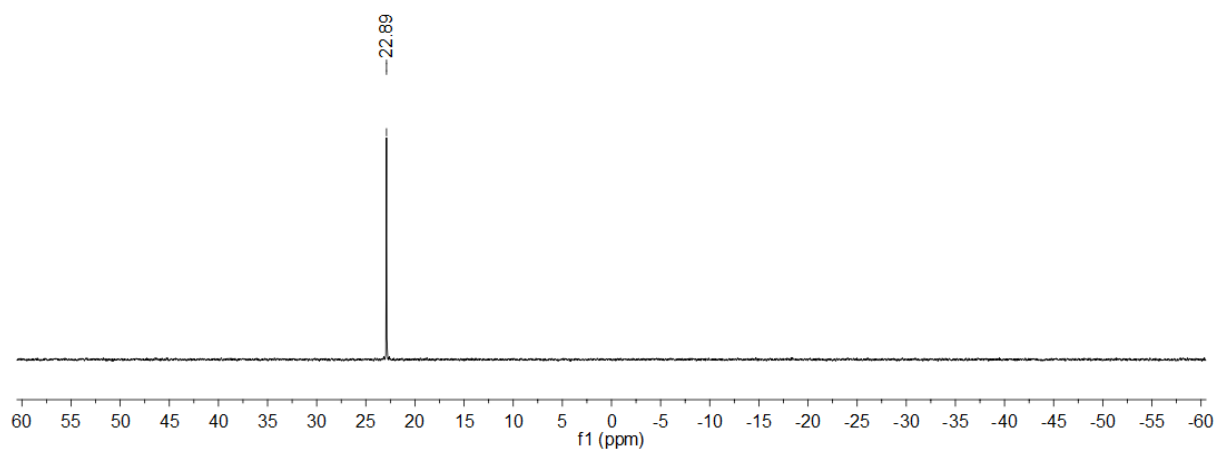


Abb. 198: ³¹P-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in CD₃CN bei 162 MHz.

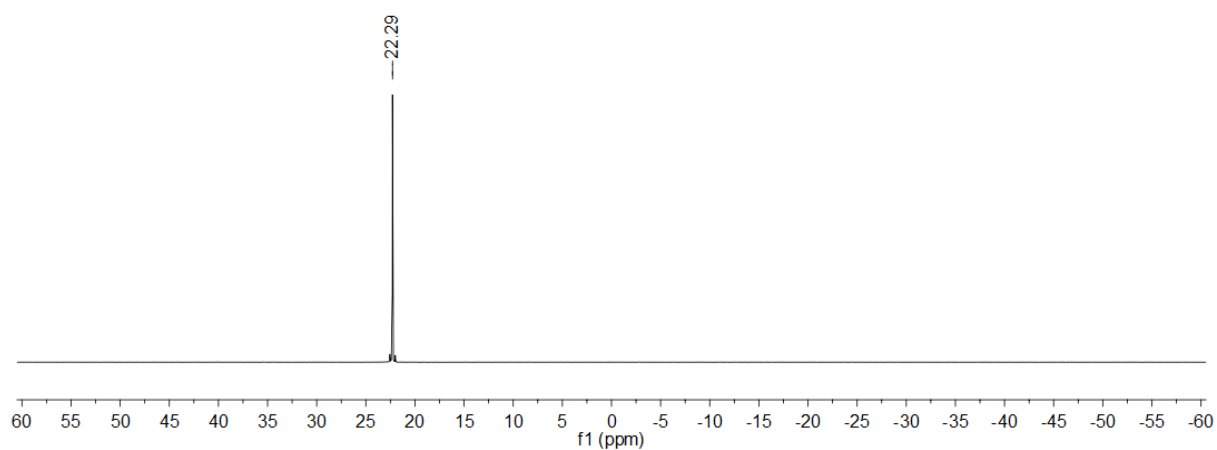


Abb. 199: ³¹P-NMR-Spektrum von Verbindung 15 in DMSO-*d*₆ bei 162 MHz.

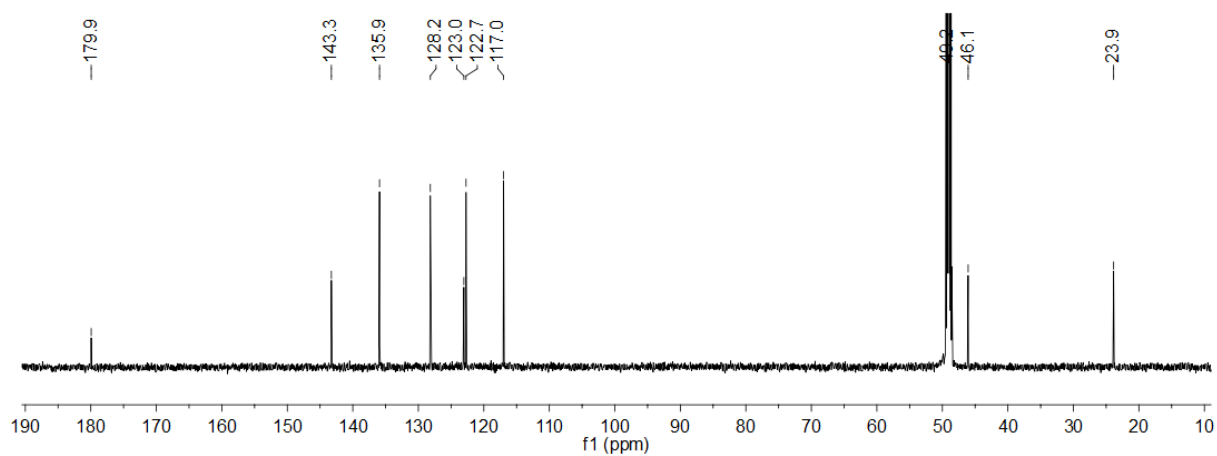


Abb. 200: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD₃OD bei 101 MHz.

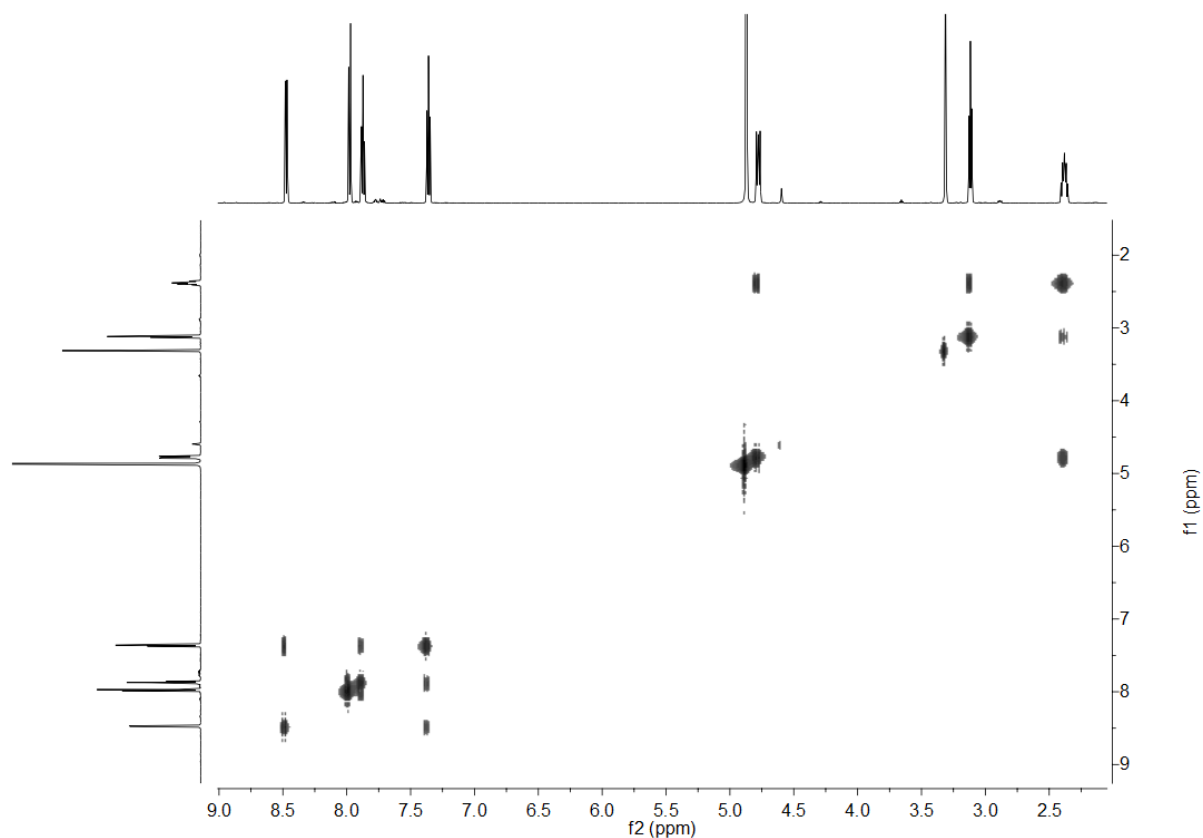


Abb. 201: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD_3OD bei 600 MHz.

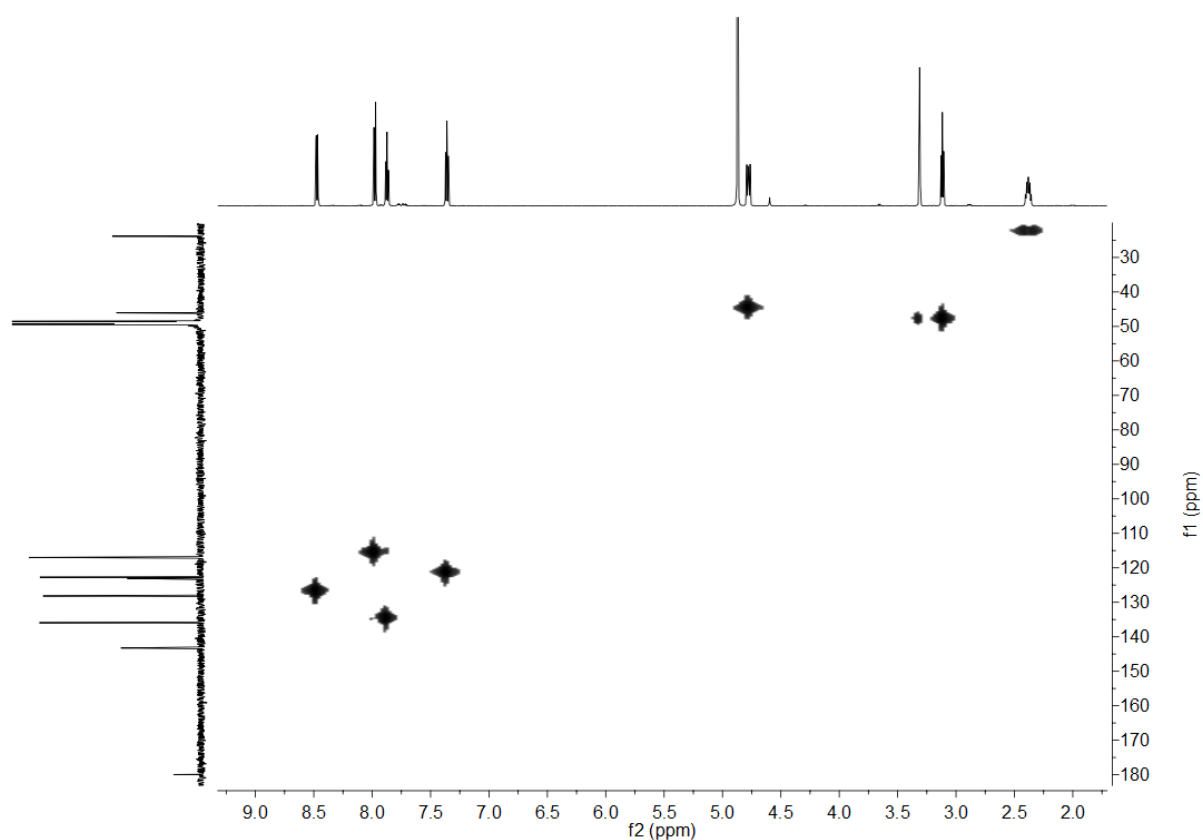


Abb. 202: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD_3OD (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).

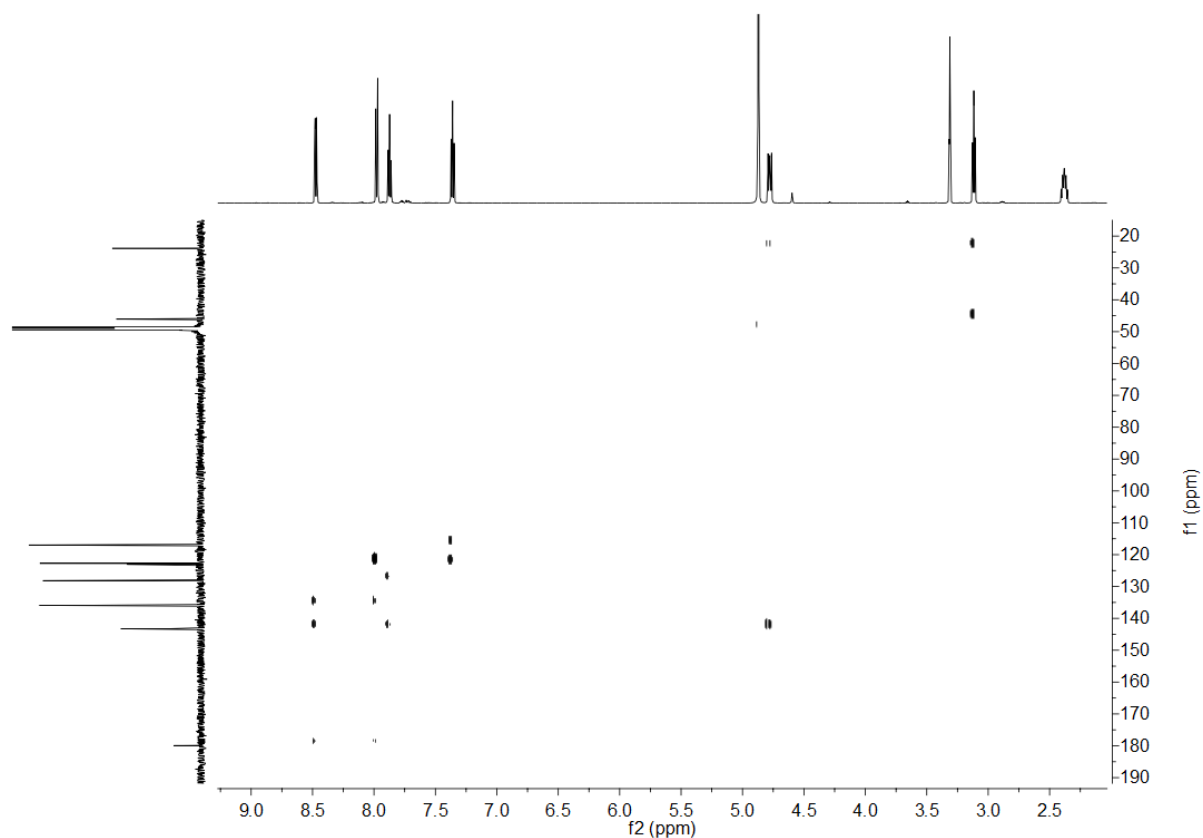


Abb. 203: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 16 in CD_3OD (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).

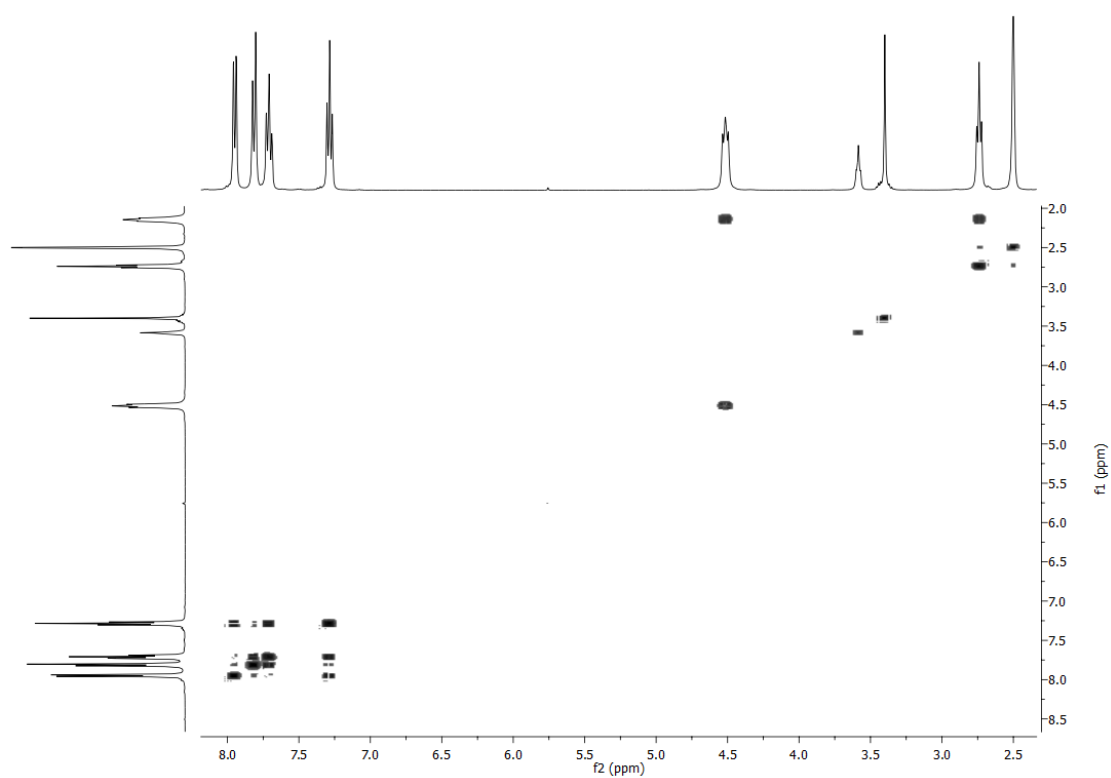


Abb. 204: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 400 MHz.

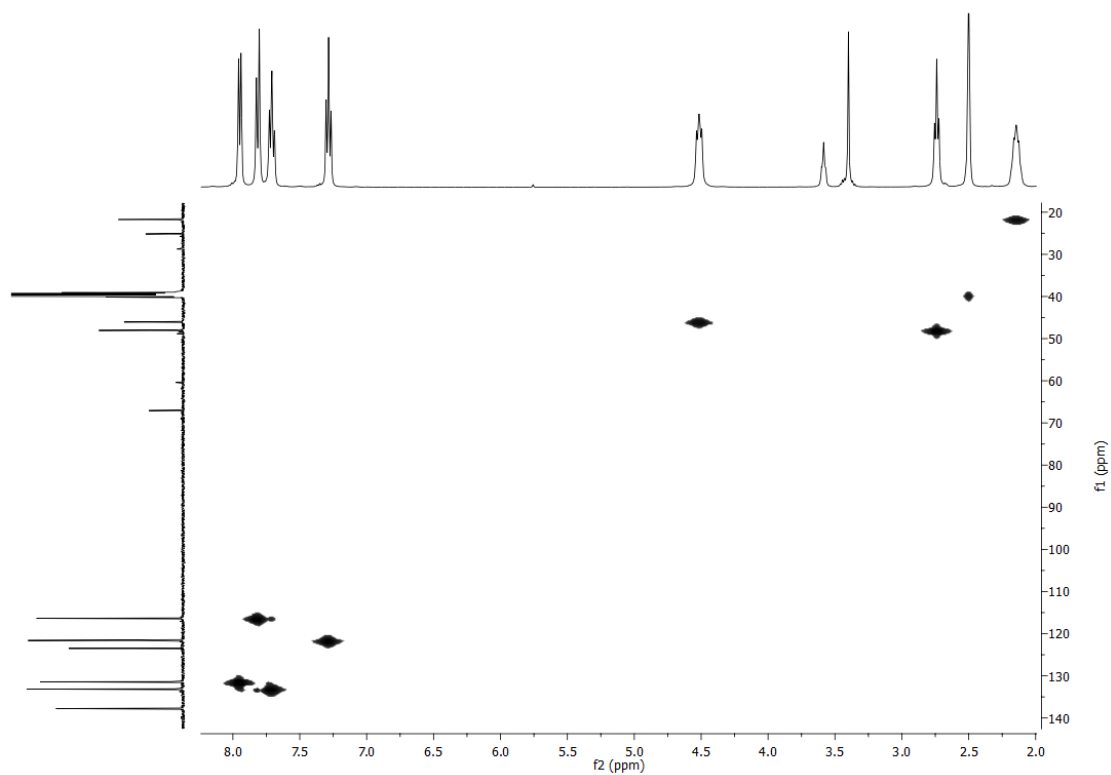


Abb. 205: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in $\text{DMSO-}d_6$ (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

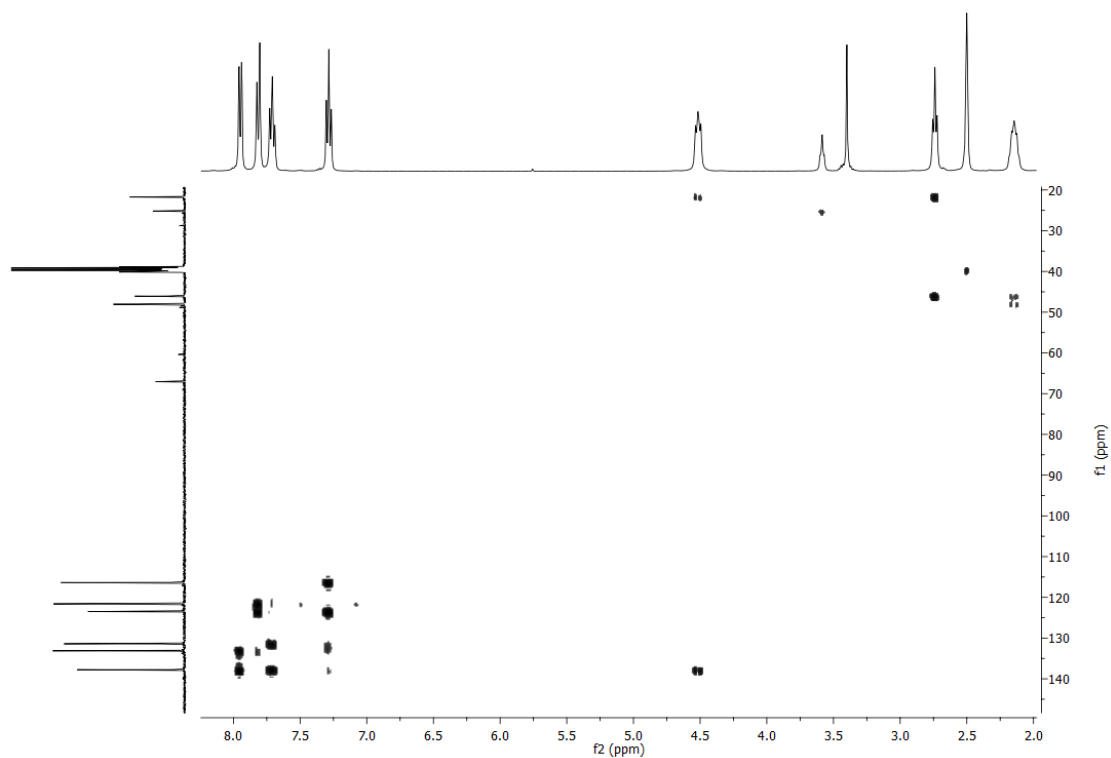


Abb. 206: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in $\text{DMSO-}d_6$ (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz).

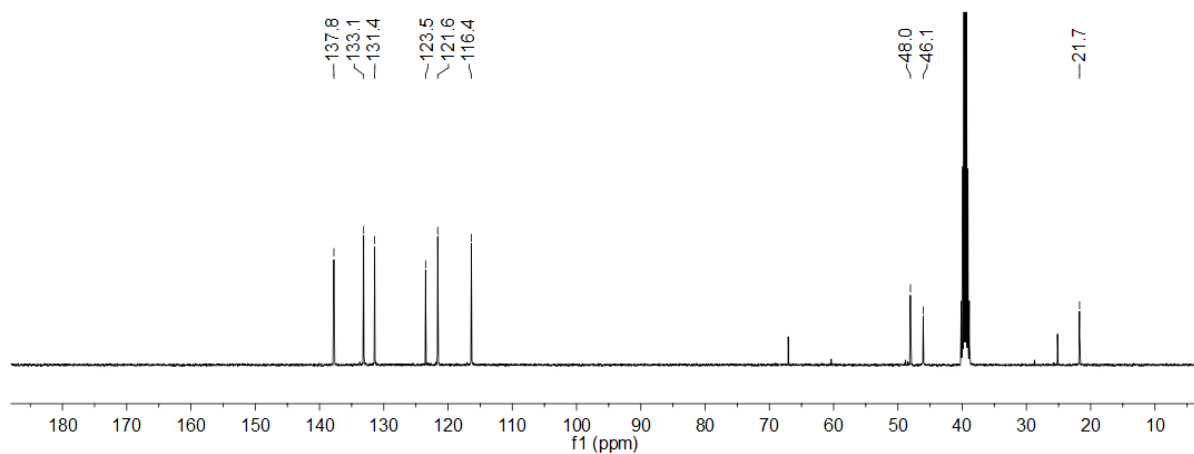


Abb. 207: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in DMSO-*d*₆ bei 101 MHz.

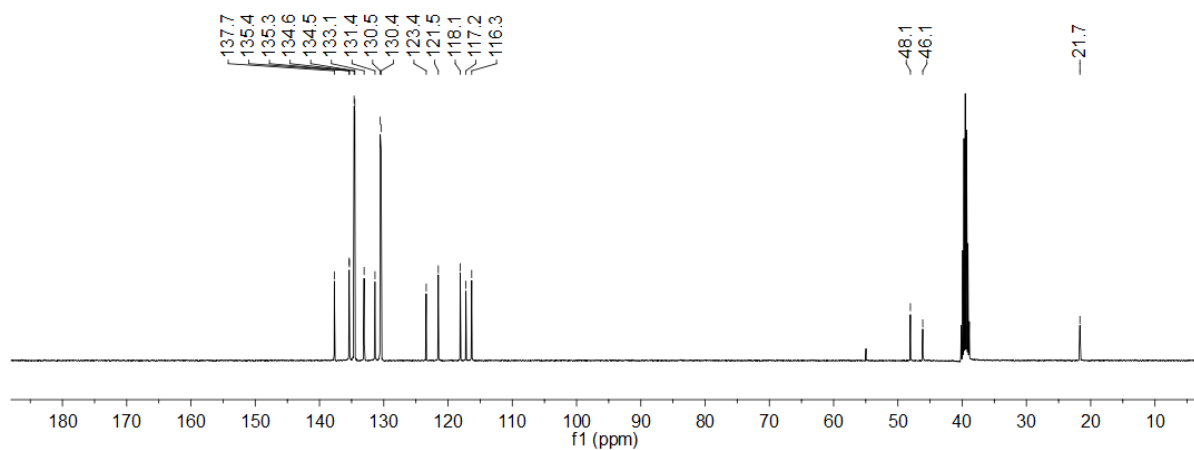


Abb. 208: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 19 in DMSO-*d*₆ bei 101 MHz.

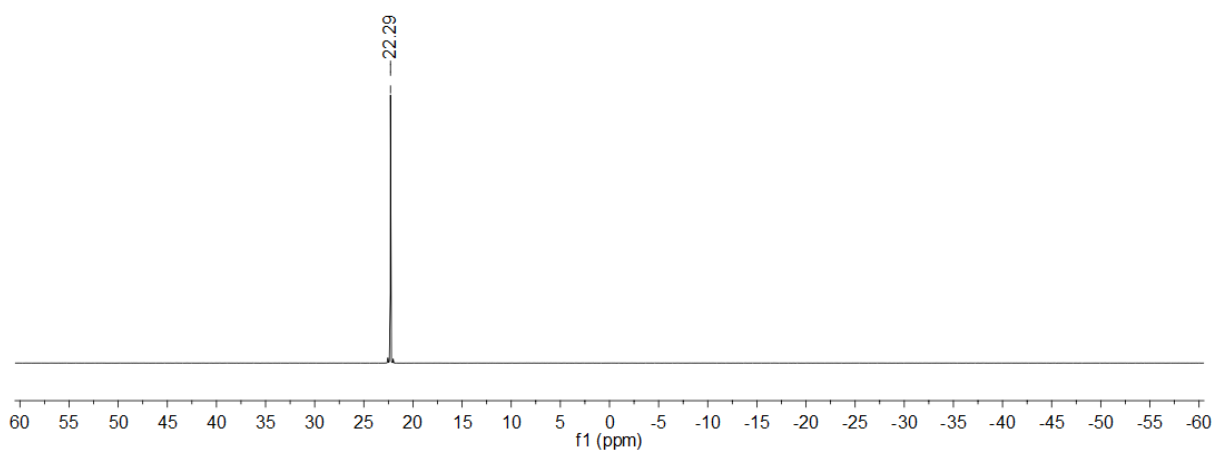


Abb. 209: ³¹P-NMR-Spektrum von Verbindung 19 in DMSO-*d*₆ bei 162 MHz.

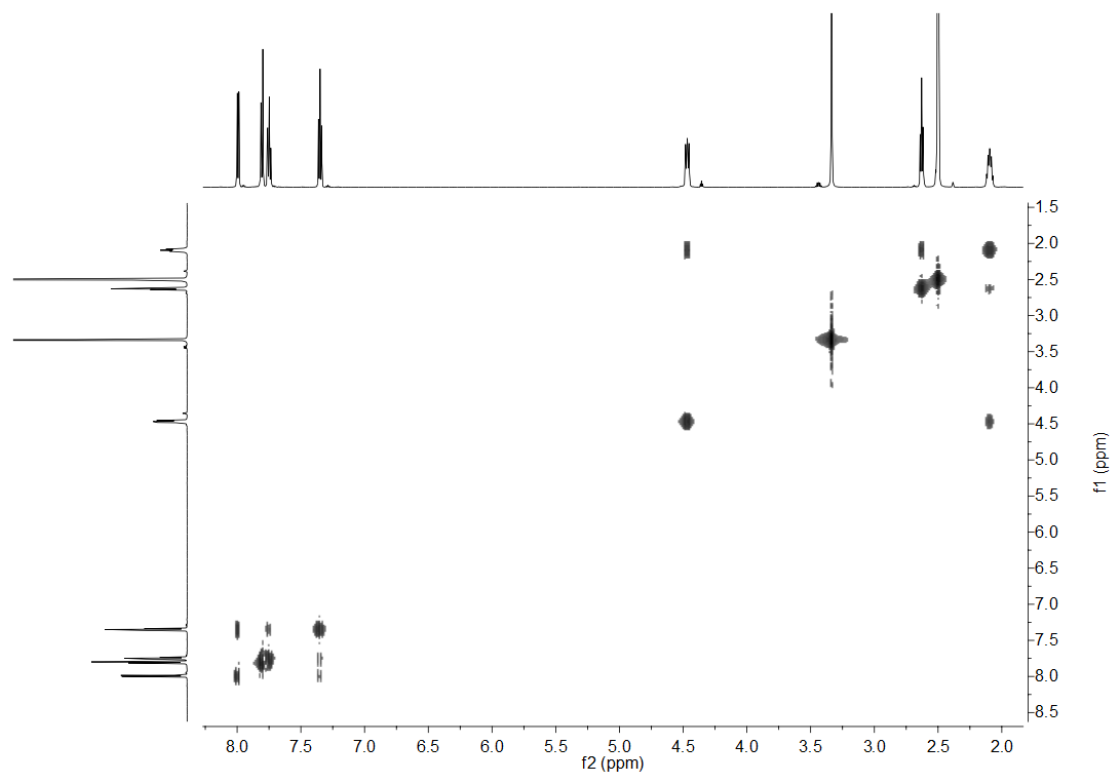


Abb. 210: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 600 MHz.

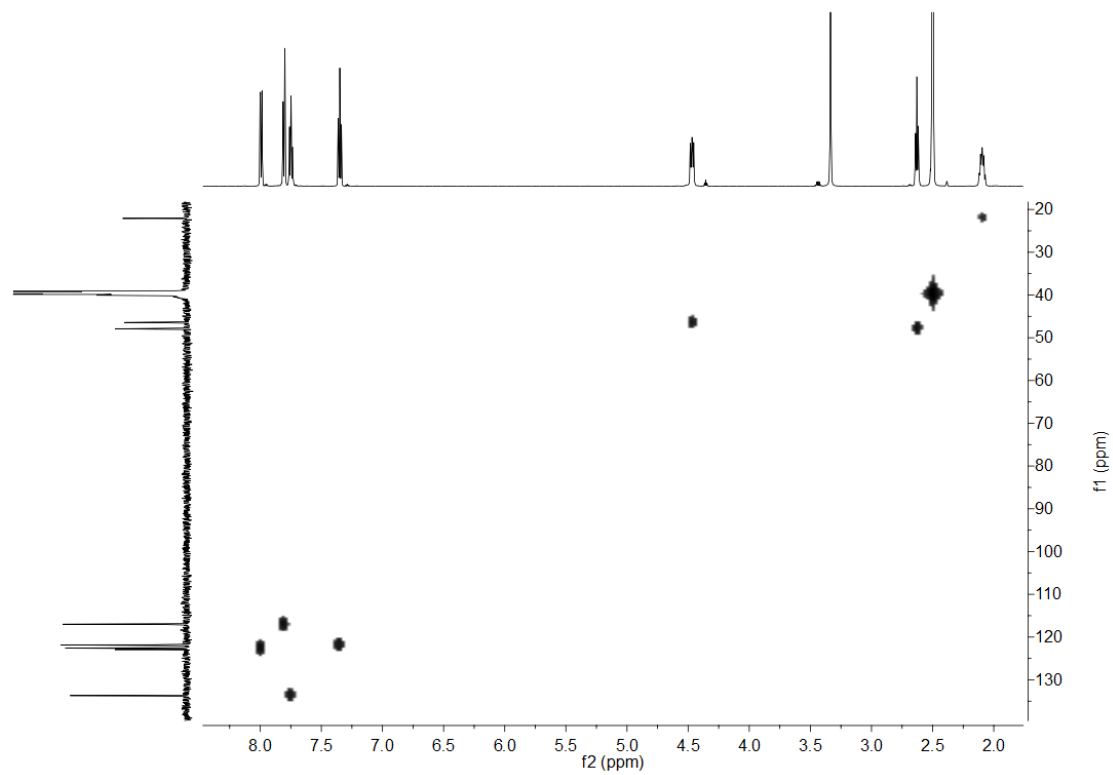


Abb. 211: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO}-d_6$ (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).

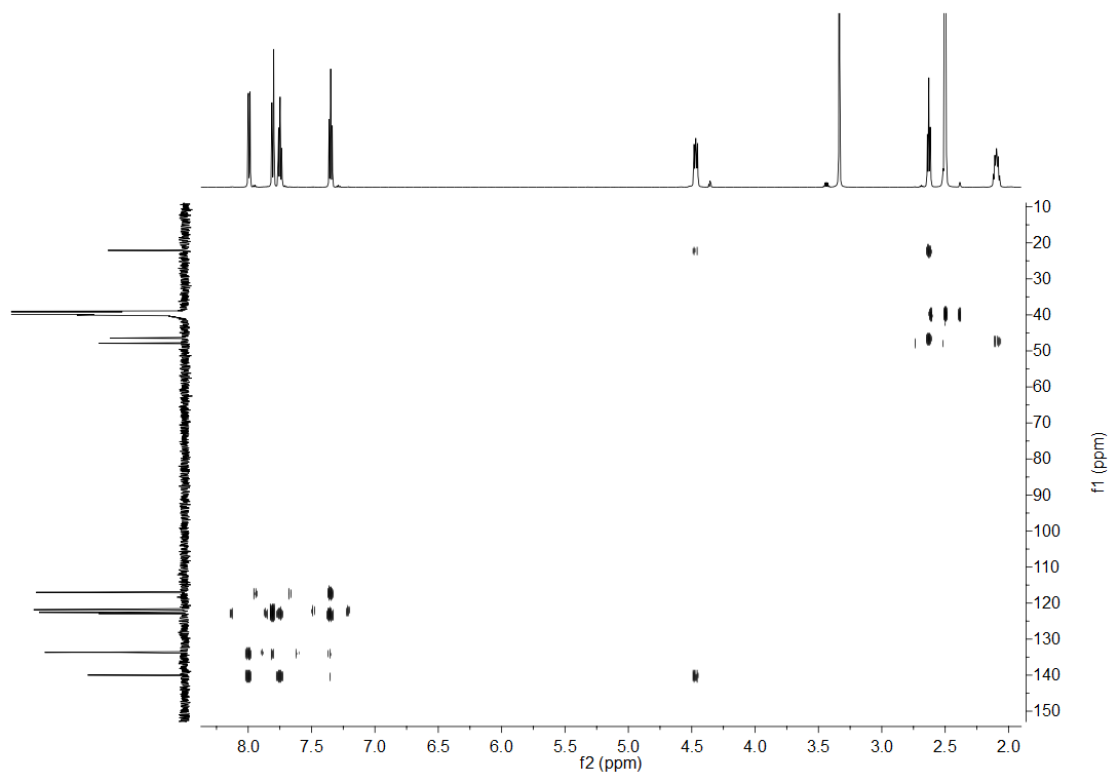


Abb. 212: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO}-d_6$ (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz).

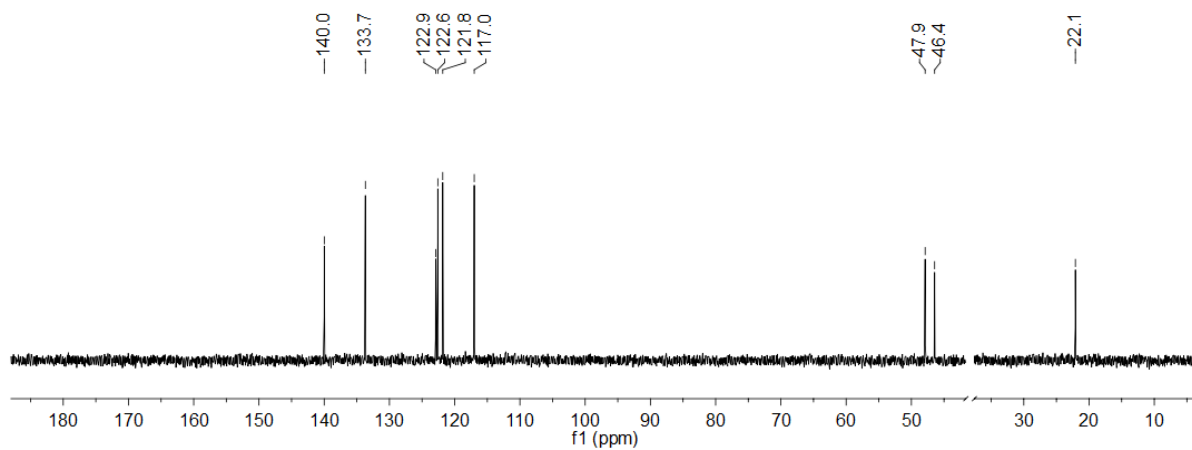


Abb. 213: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 151 MHz, deut. Lösungsmittel ausgeblendet.

7.5 Übersicht über die in Kap. 3 nicht gezeigten MAS-NMR-Spektren

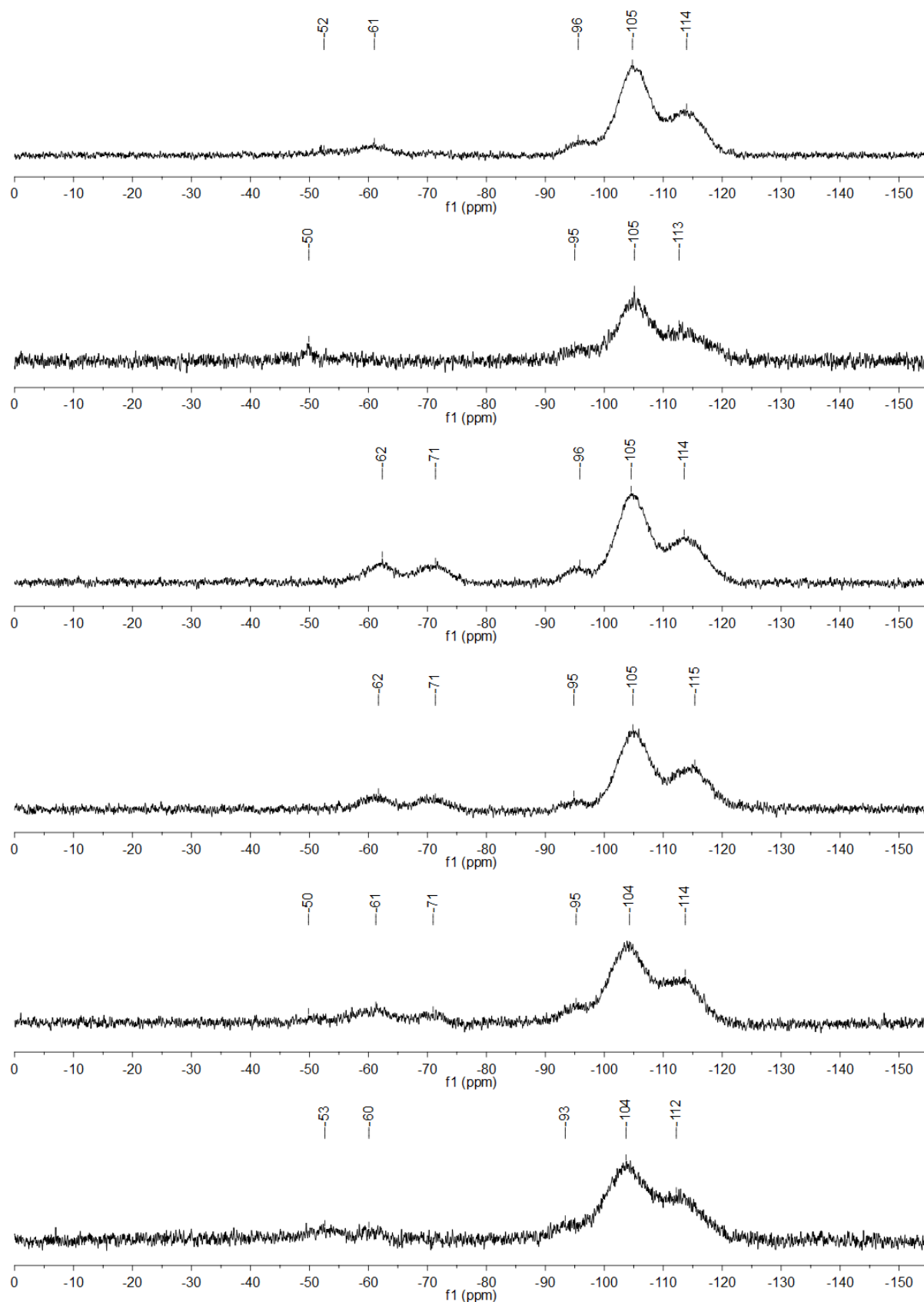


Abb. 214: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-Melm-I, SBA-15-R-I; R: MelmEt, Py, SBA-15_{extr}-MePy-I, SBA-15-R-I; R: Me3Py, Qu (von oben nach unten) bei 125 MHz.

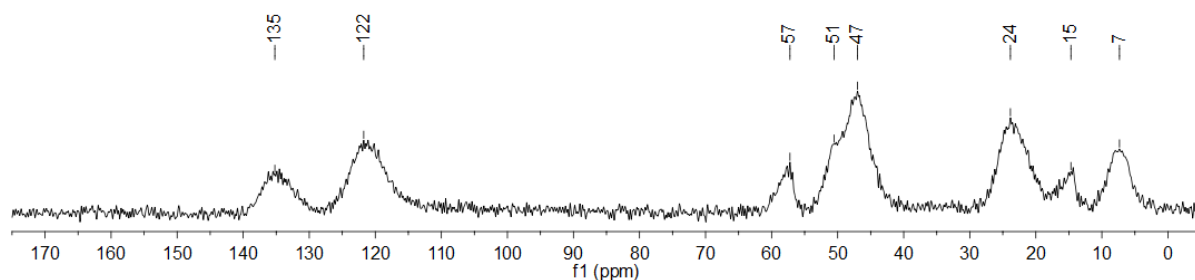


Abb. 215: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-ImPrSO₃ bei 125 MHz.

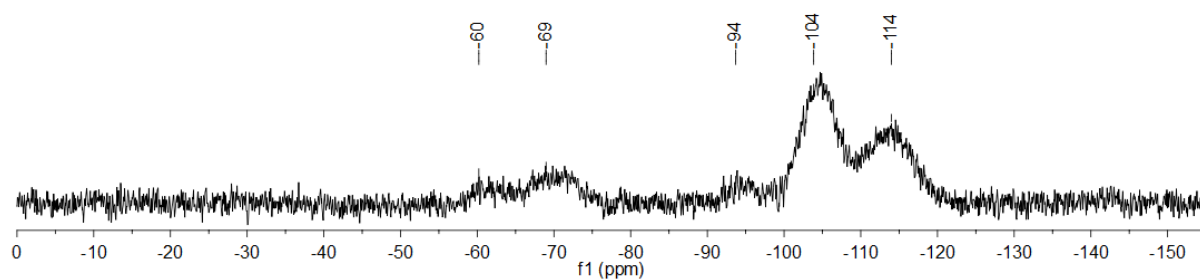


Abb. 216: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-ImPrSO₃ bei 125 MHz.

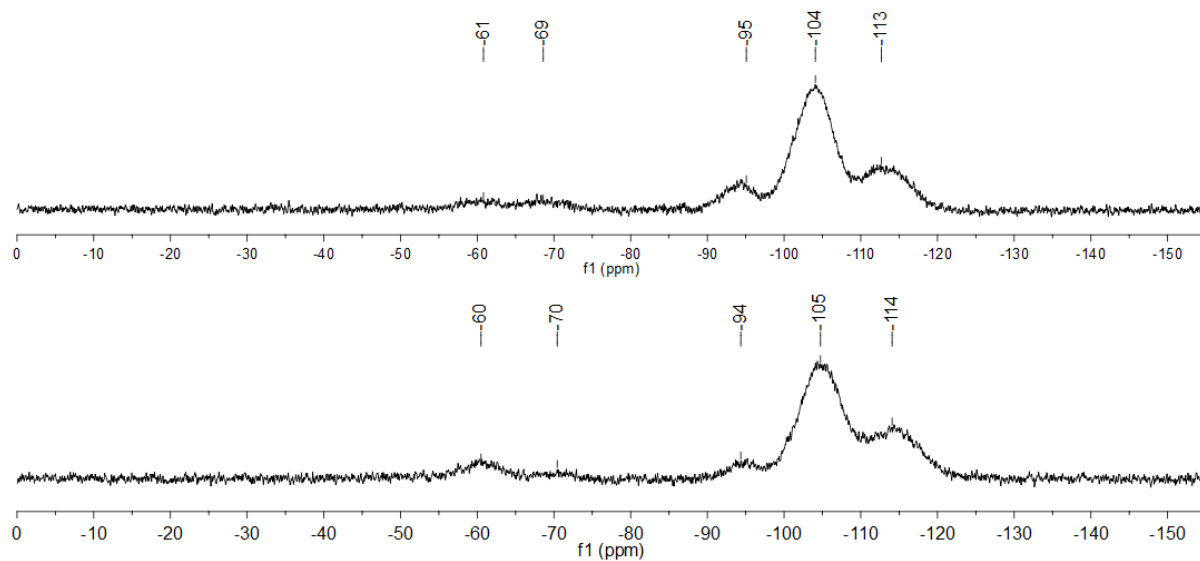


Abb. 217: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-R-A; R: MeIm, MePy (von oben nach unten) bei 125 MHz.

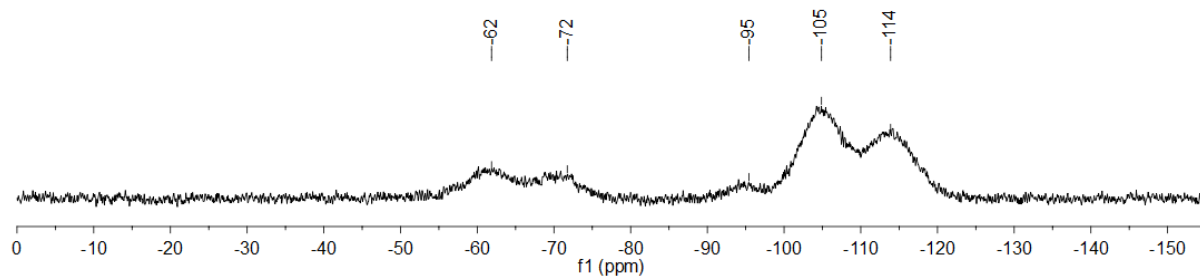


Abb. 218: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15_{extr}-ImH-A bei 125 MHz.

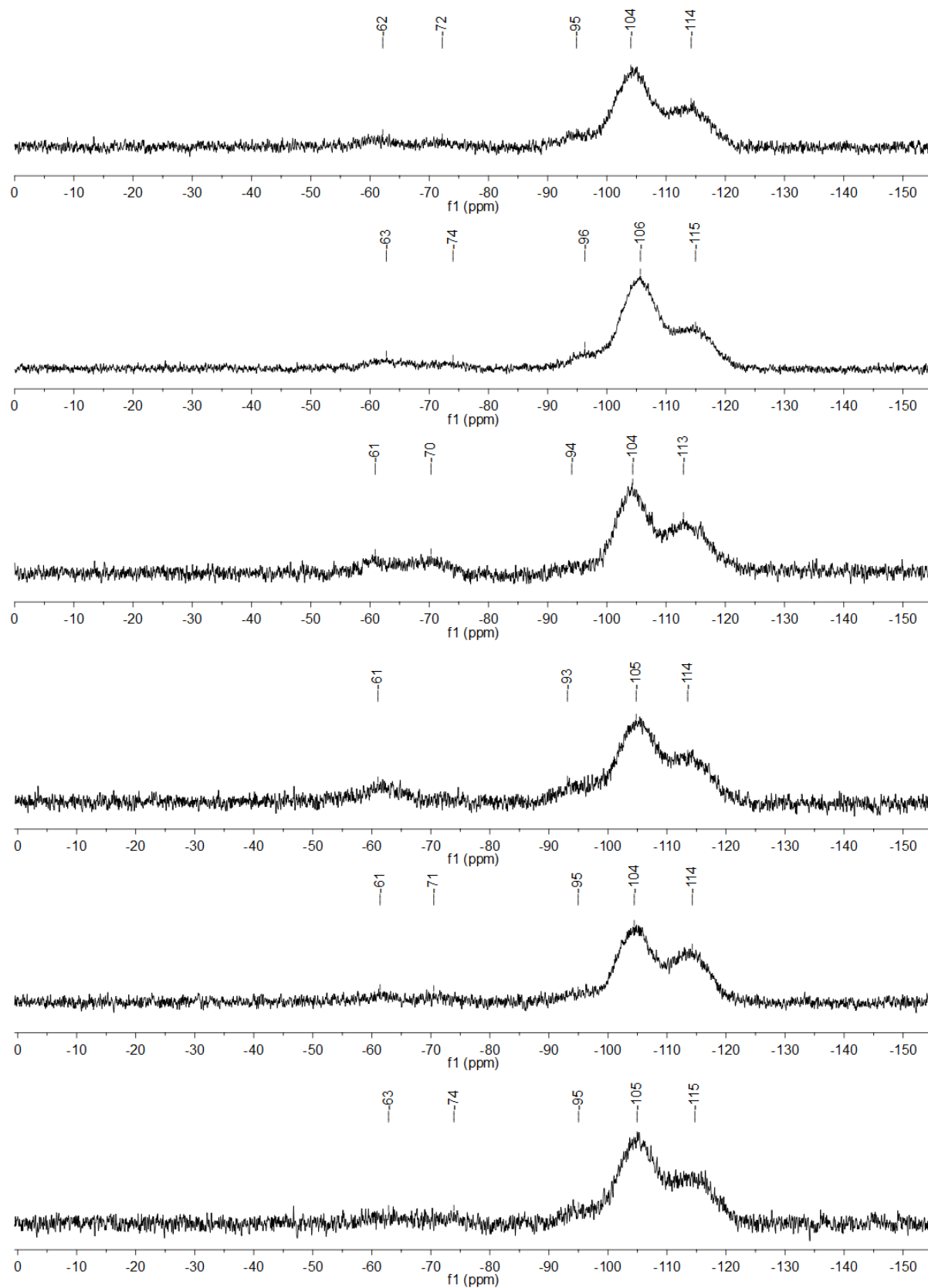


Abb. 219: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-R-PHTSO₃; R: Melm MelmEt, Py, MePy, Me₃Py, Qu (von oben nach unten) bei 125 MHz.

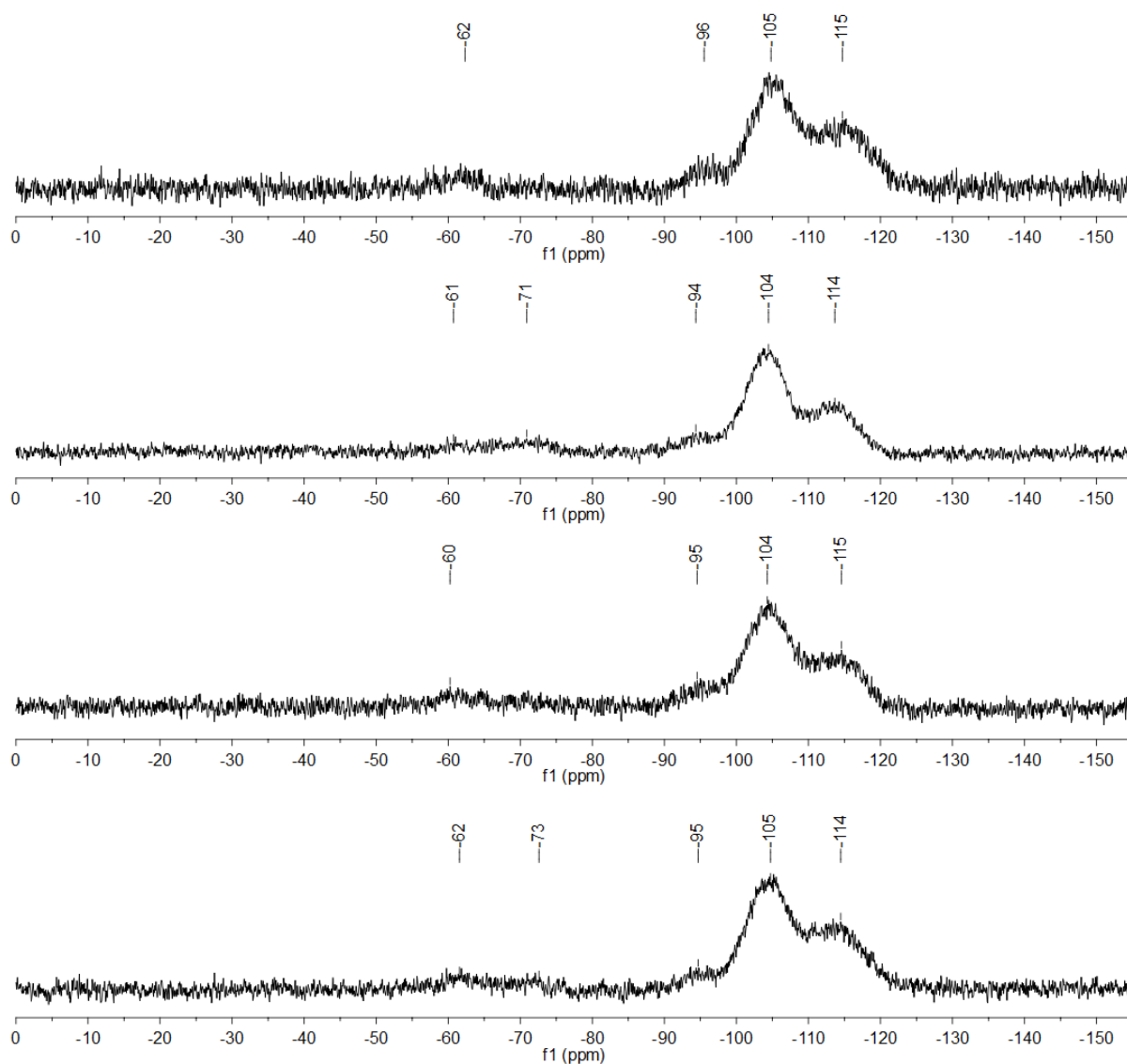


Abb. 220: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15-R-AcrSO₃; R: Melm MelmEt, MePy, Qu (von oben nach unten) bei 125 MHz.

7.6 Übersicht über die gemessenen IR-Spektren

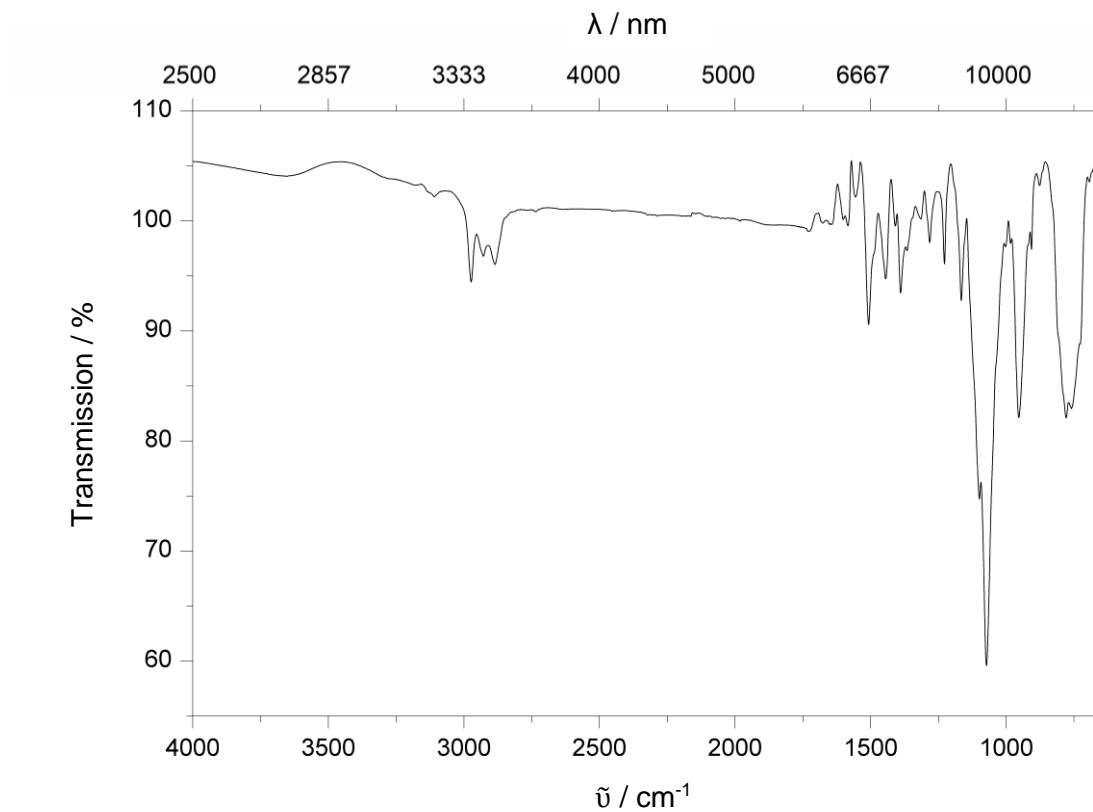


Abb. 221: ATR-IR-Spektrum von 1.

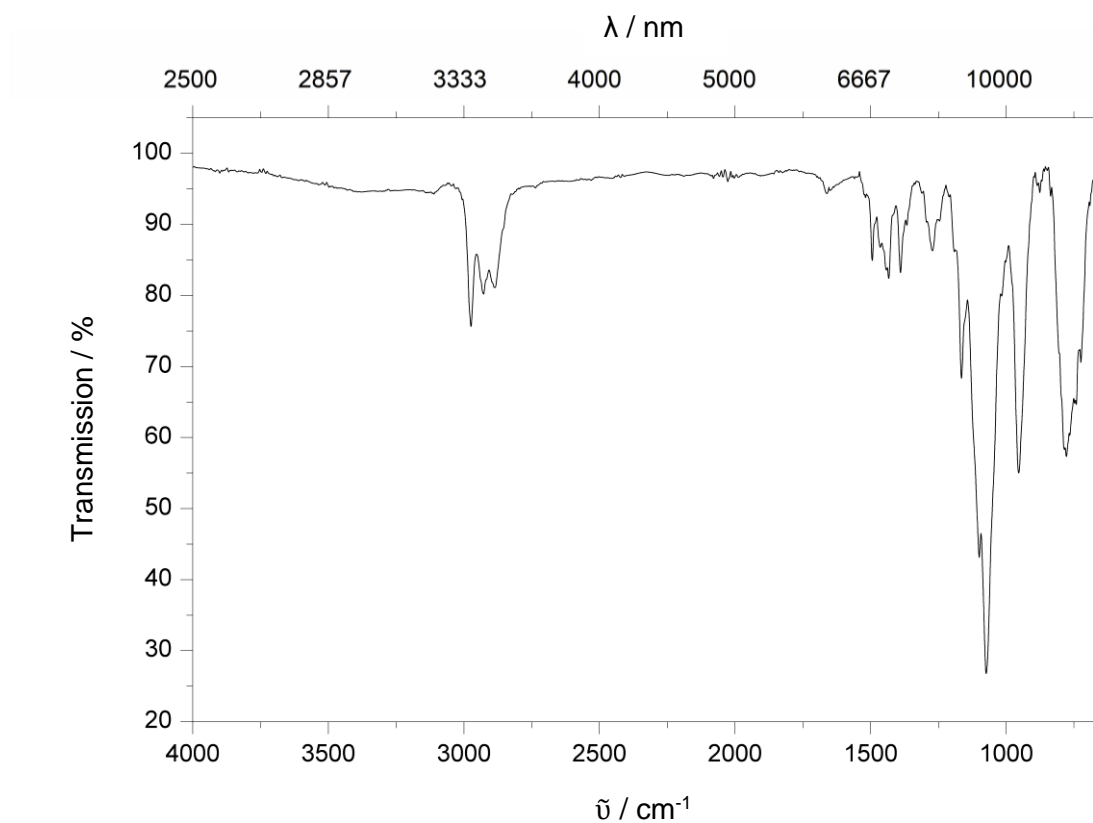


Abb. 222: ATR-IR-Spektrum von 2.

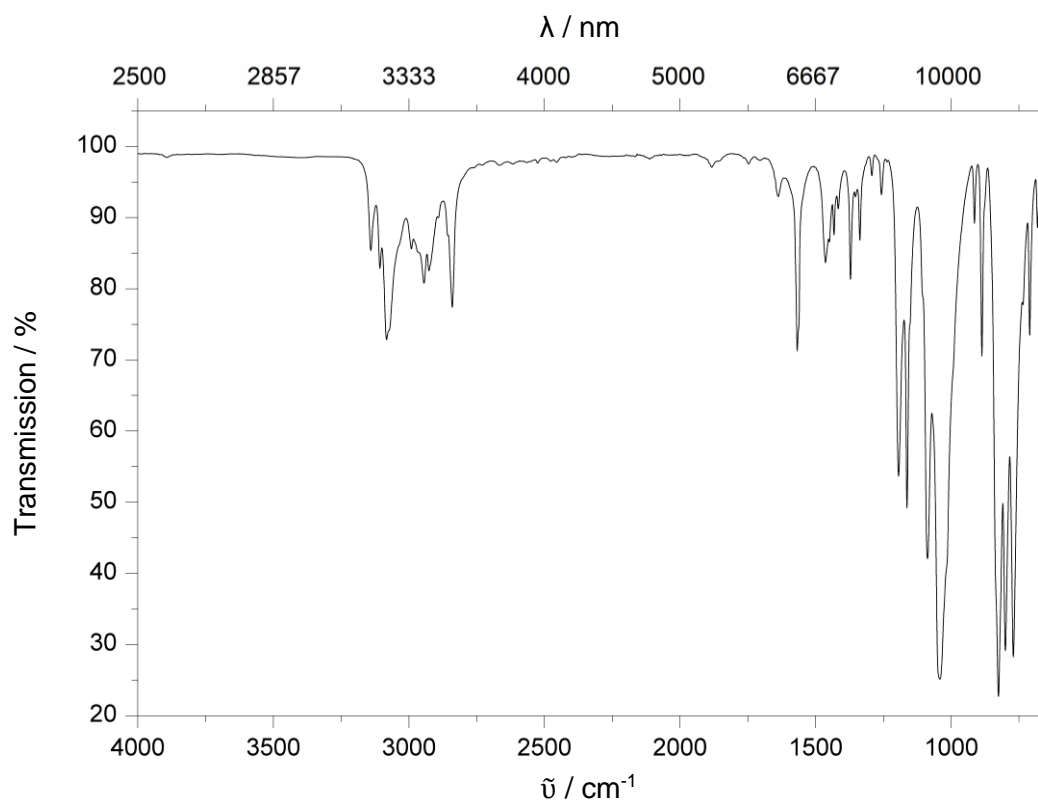


Abb. 223: ATR-IR-Spektrum von 3.

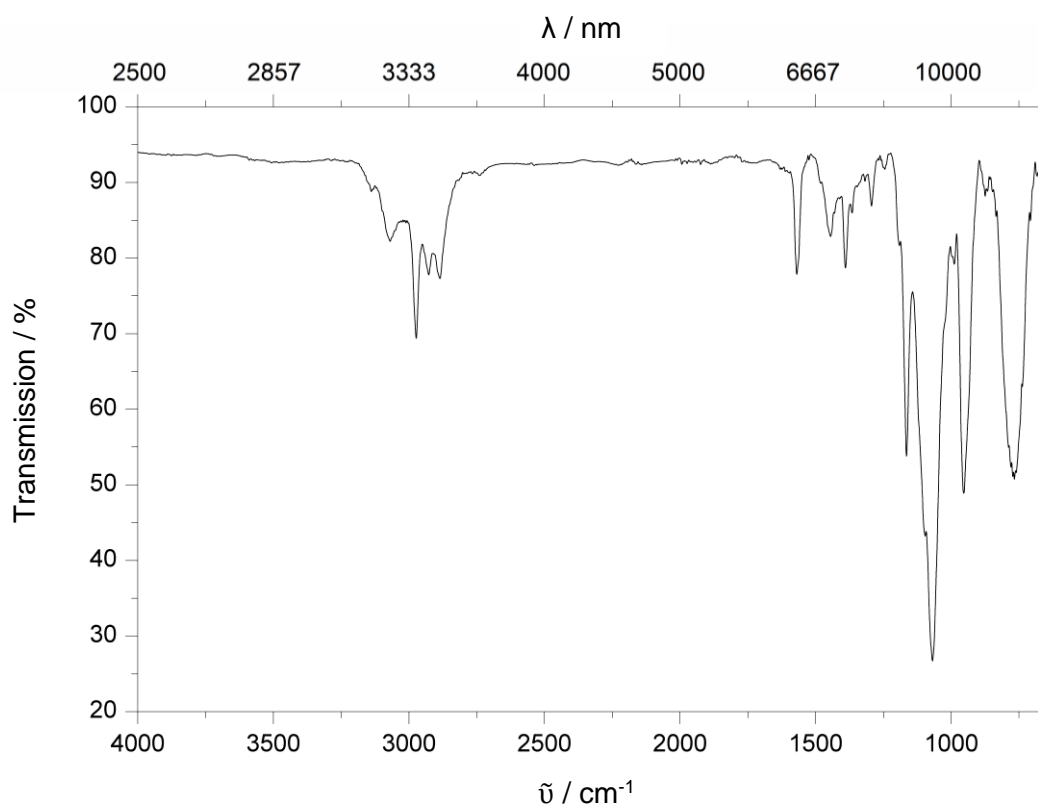


Abb. 224: ATR-IR-Spektrum von 4.

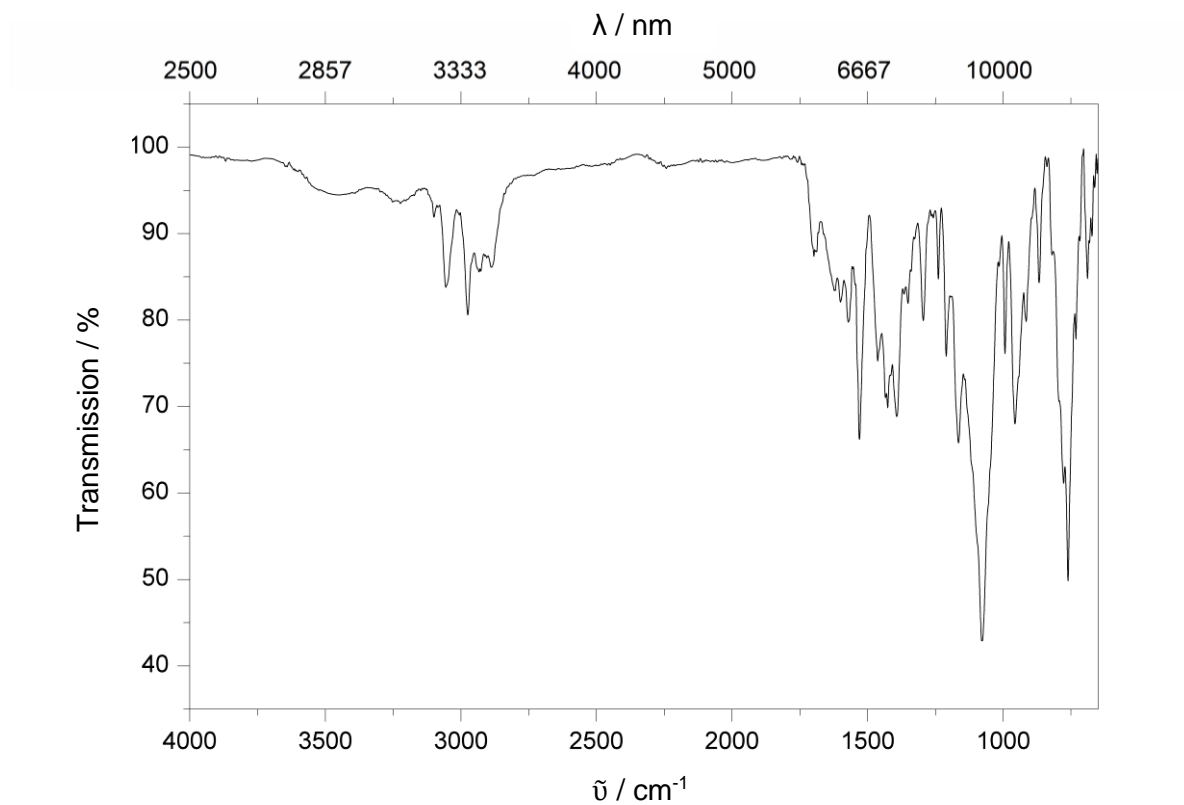


Abb. 225: ATR-IR-Spektrum von 5.

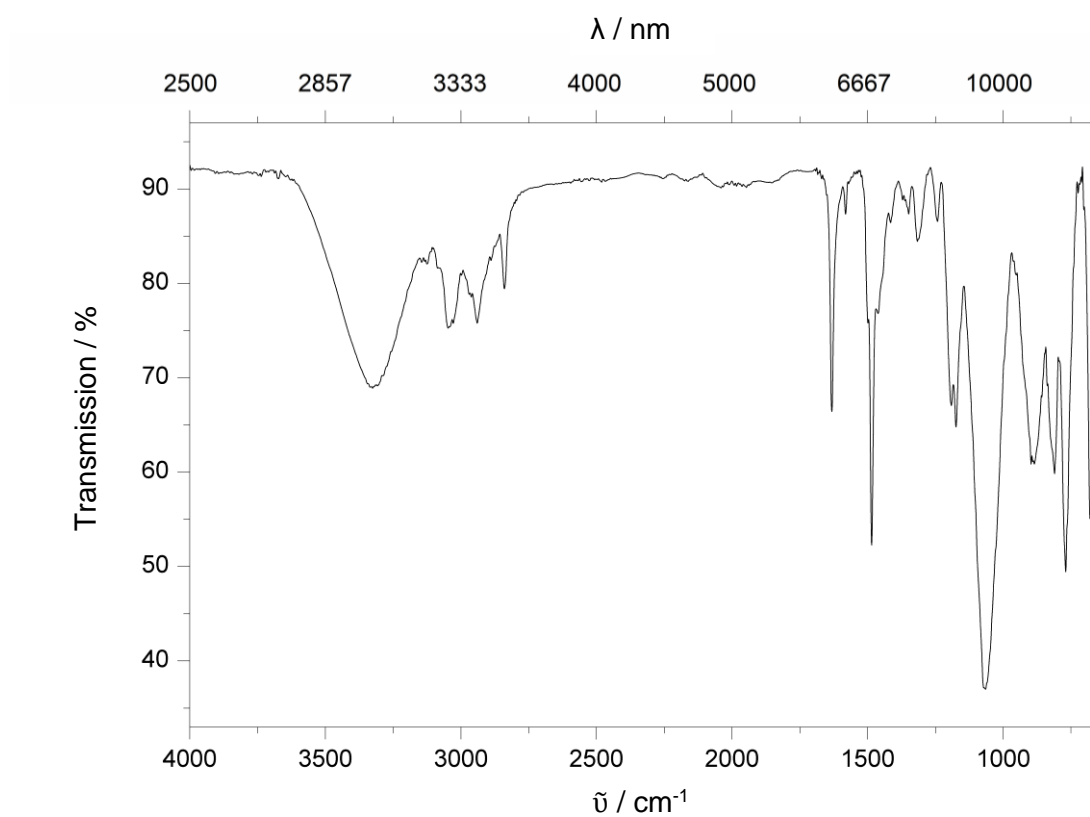


Abb. 226: ATR-IR-Spektrum von 7.

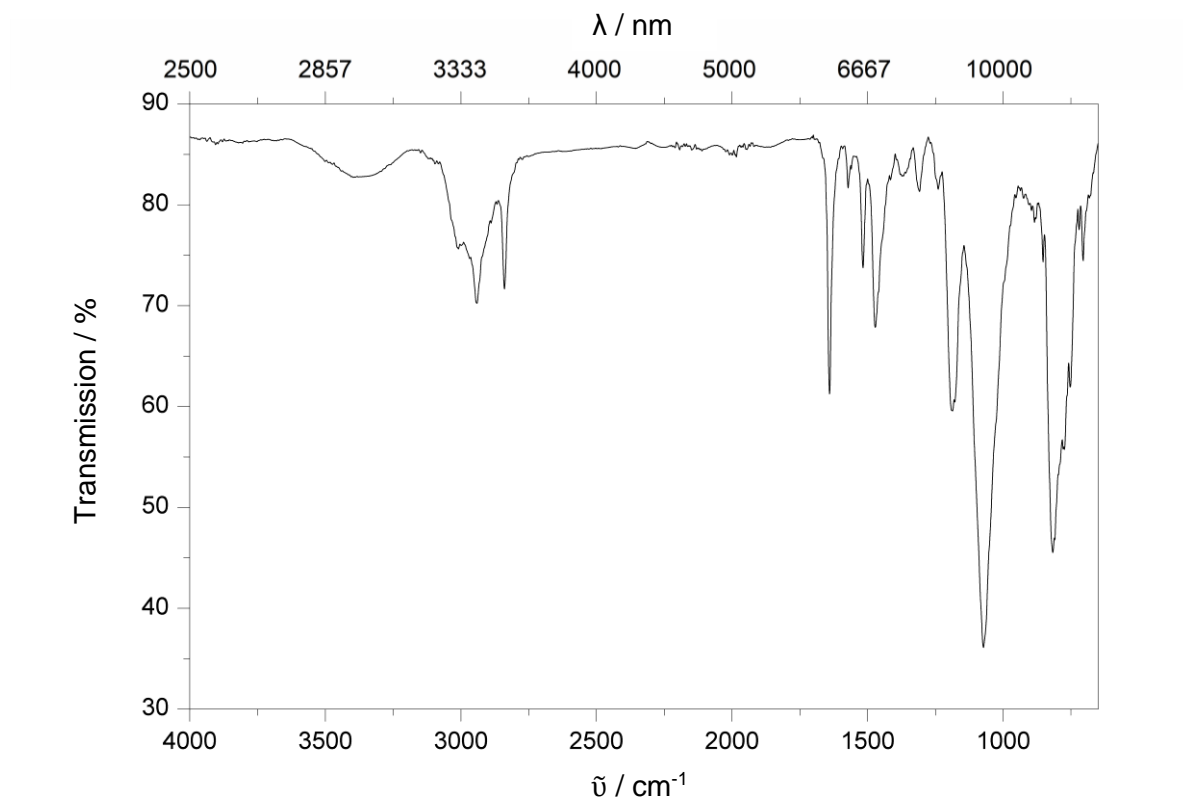


Abb. 227: ATR-IR-Spektrum von 8.

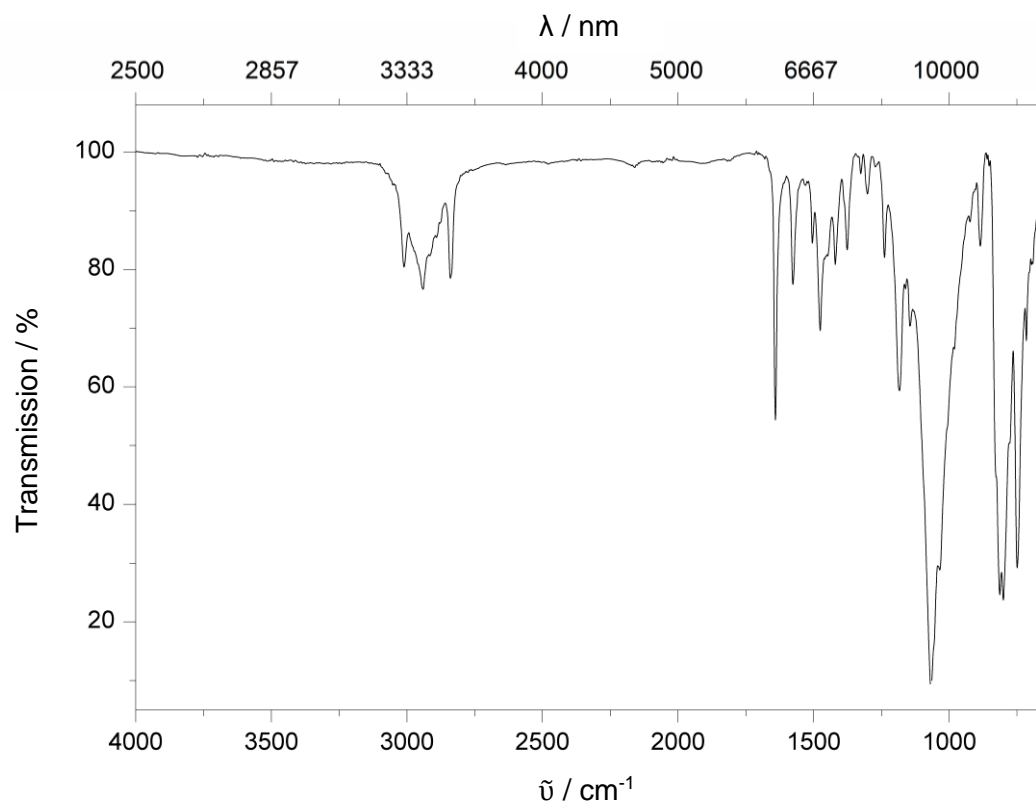


Abb. 228: ATR-IR-Spektrum von 9.

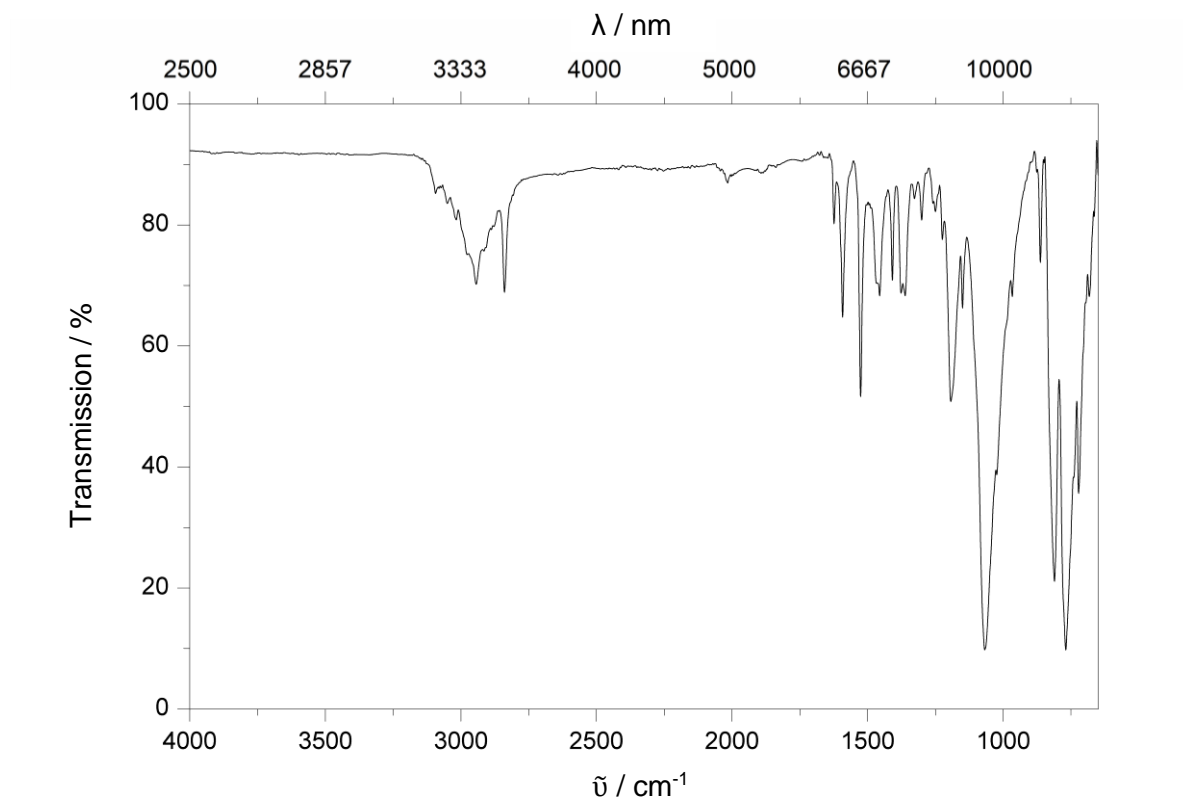


Abb. 229: ATR-IR-Spektrum von 10.

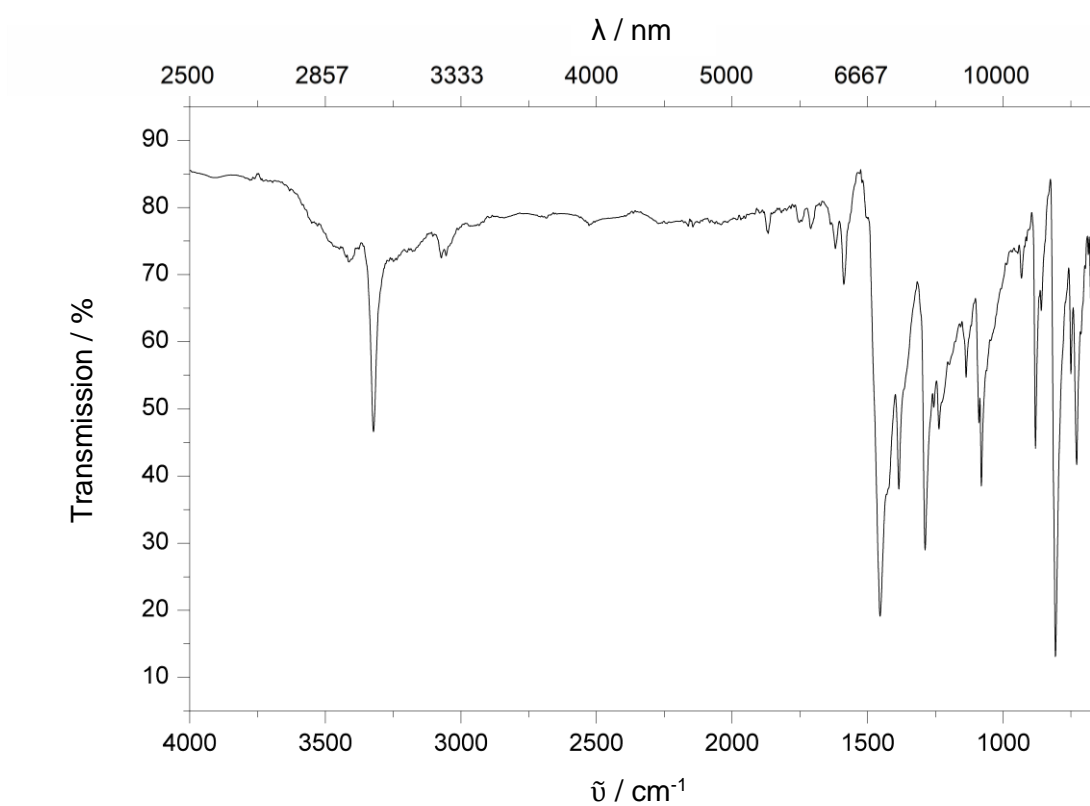


Abb. 230: ATR-IR-Spektrum von 13.

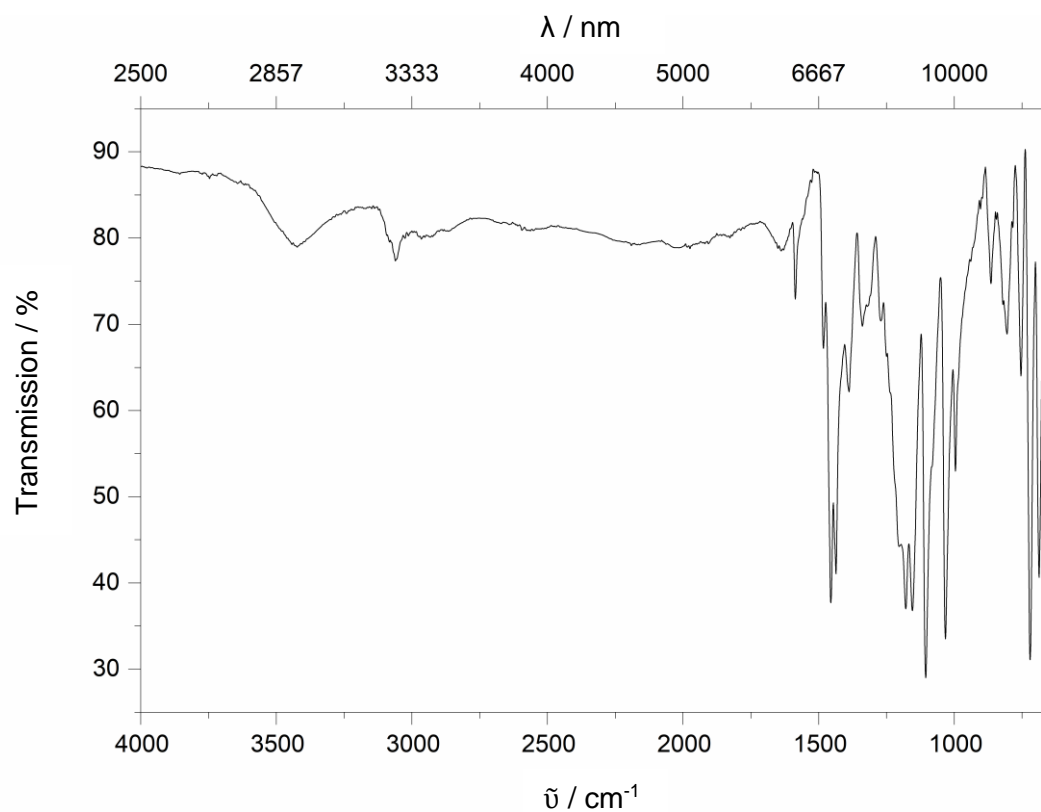


Abb. 231: ATR-IR-Spektrum von 14.

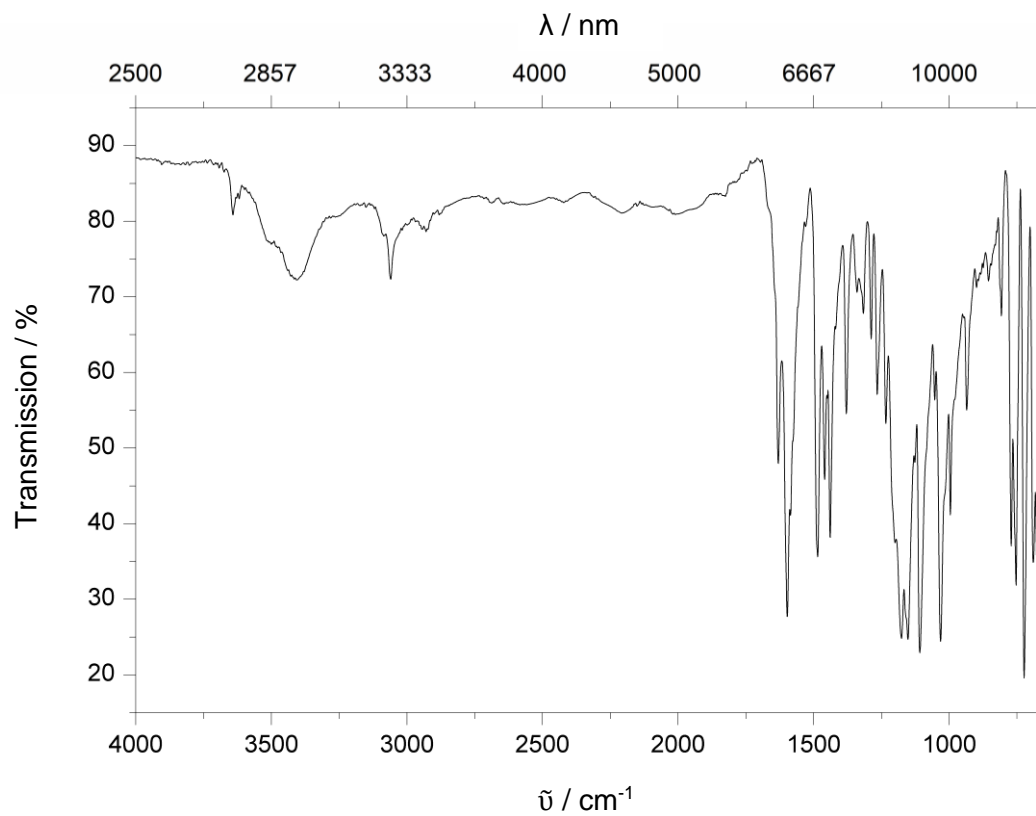


Abb. 232: ATR-IR-Spektrum von 15.

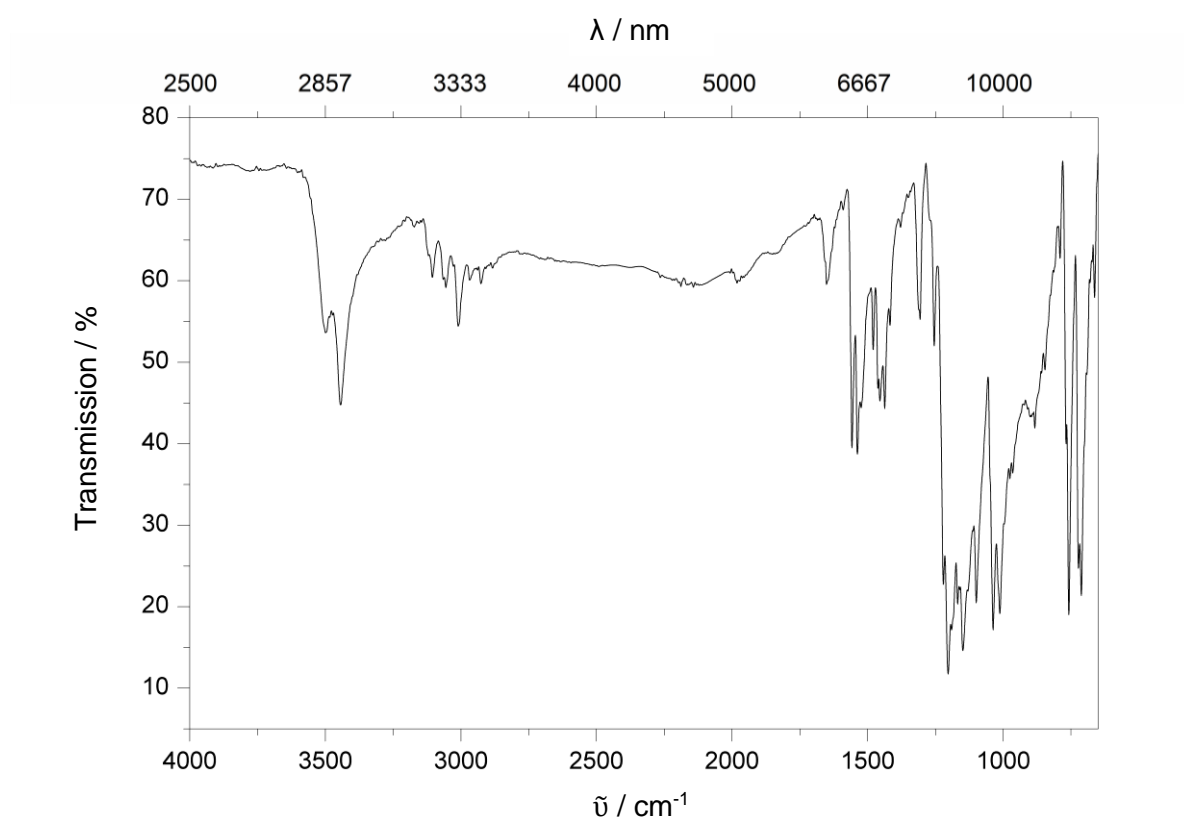


Abb. 233: ATR-IR-Spektrum von 17.

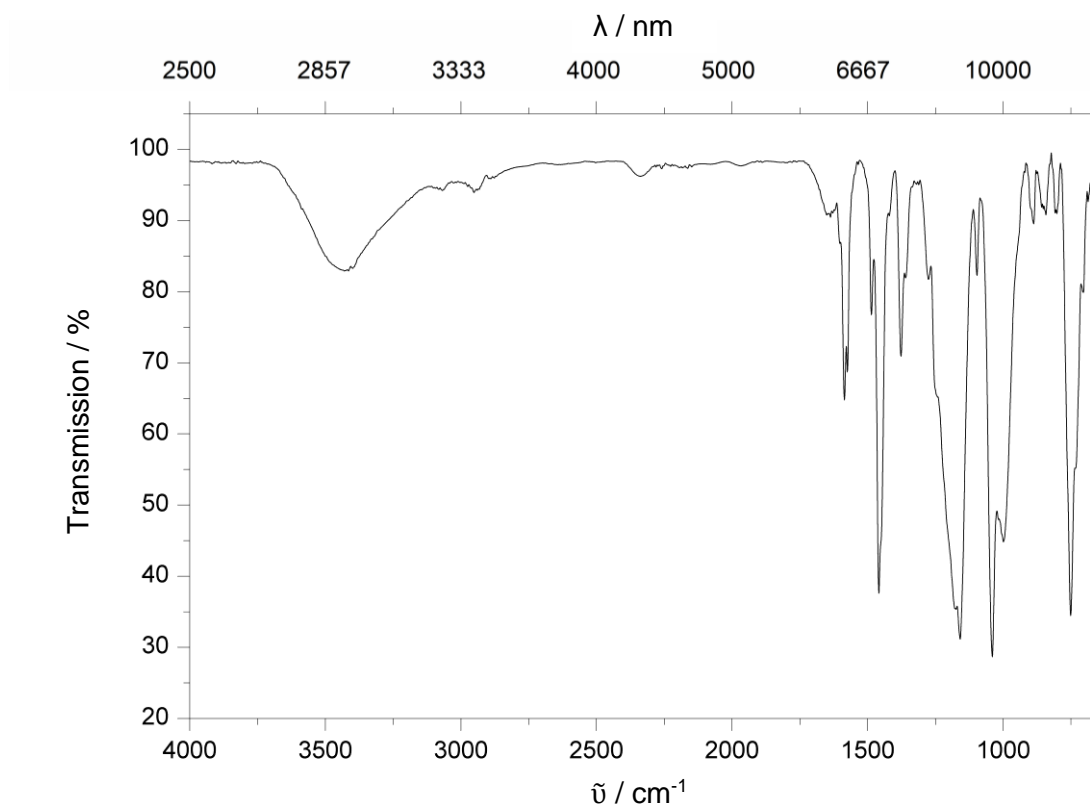


Abb. 234: ATR-IR-Spektrum von 18.

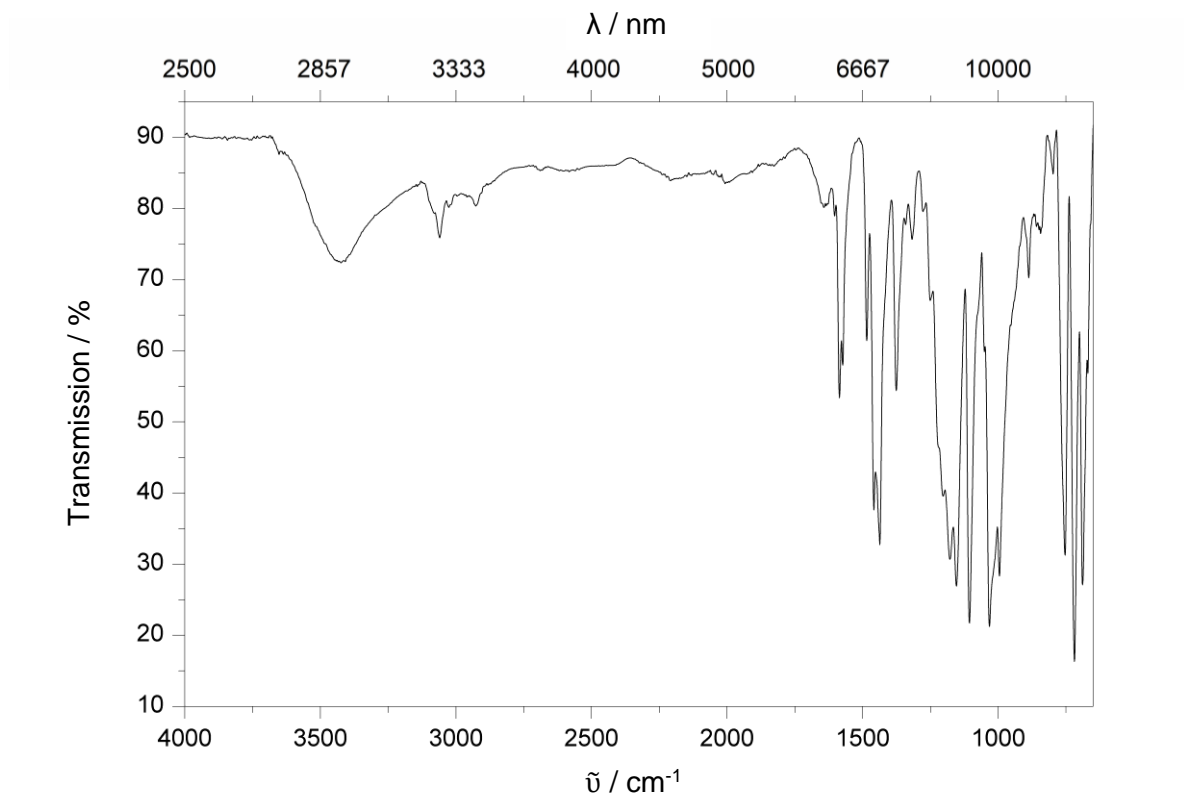


Abb. 235: ATR-IR-Spektrum von 19.

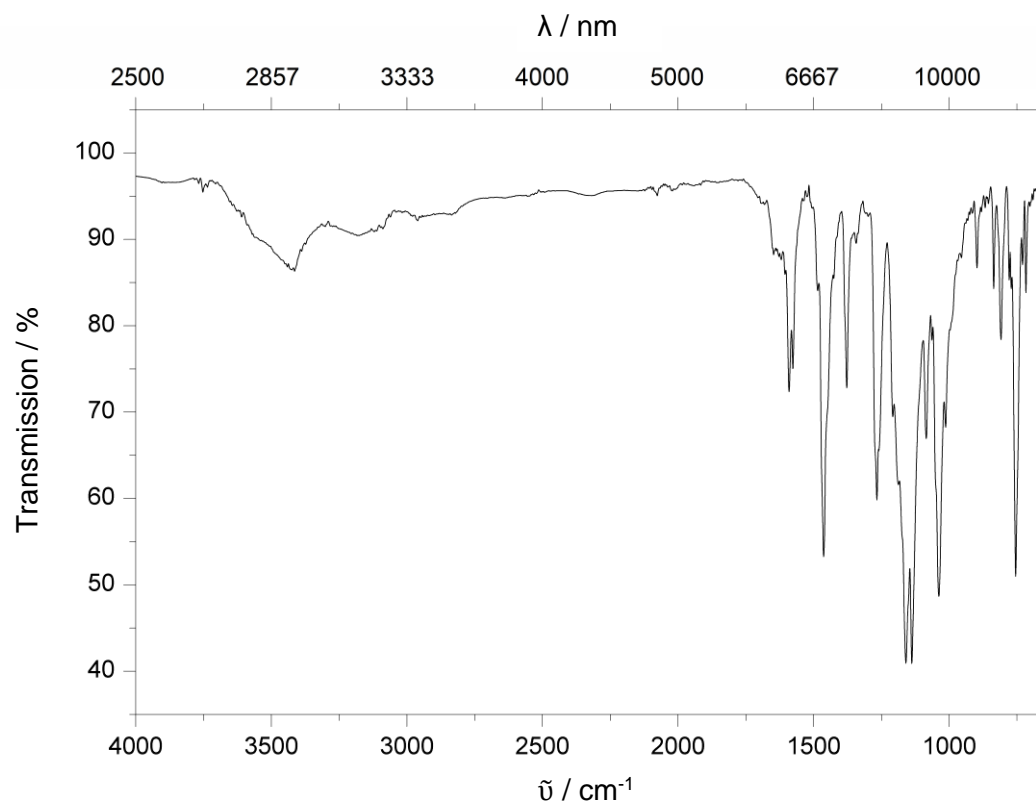


Abb. 236: ATR-IR-Spektrum von 20.

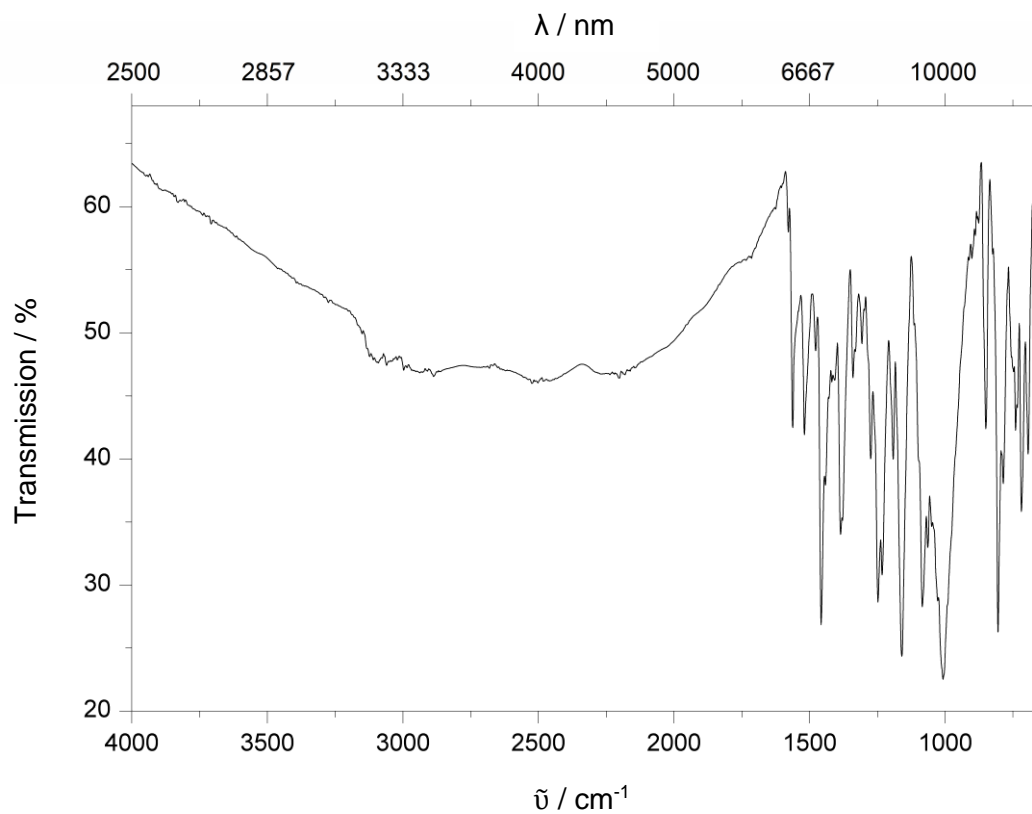


Abb. 237: ATR-IR-Spektrum von 21.

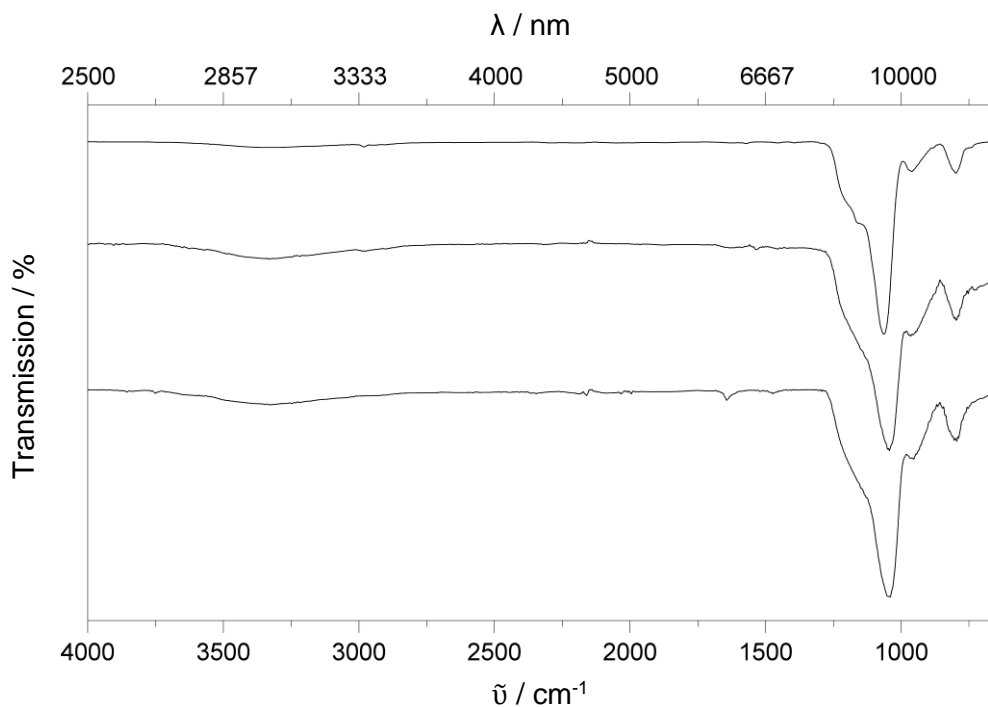


Abb. 238: ATR-IR-Spektren der Iodidhaltigen Materialien, SBA-15_{extr}-MeIm-I, SBA-15-MeEtIm-I, SBA-15_{extr}-MePy-I (von oben nach unten).

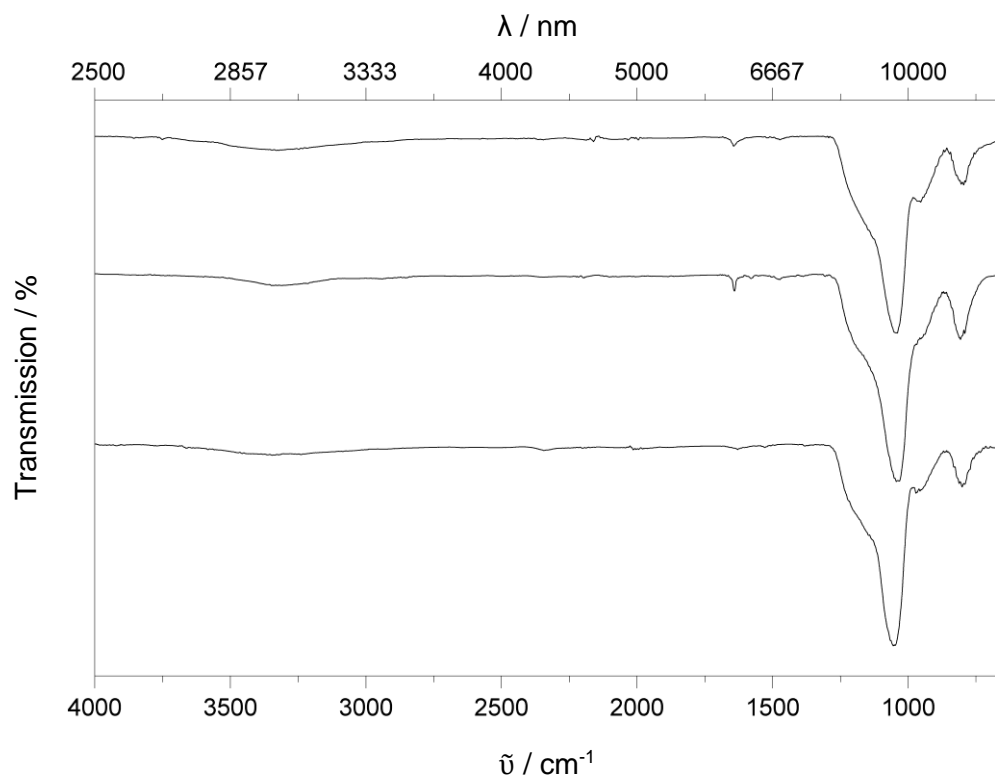


Abb. 239: ATR-IR-Spektren der Iodidhaltigen Materialien, SBA-15-R-I mit R: MePy, Me3Py, Qu (von oben nach unten).

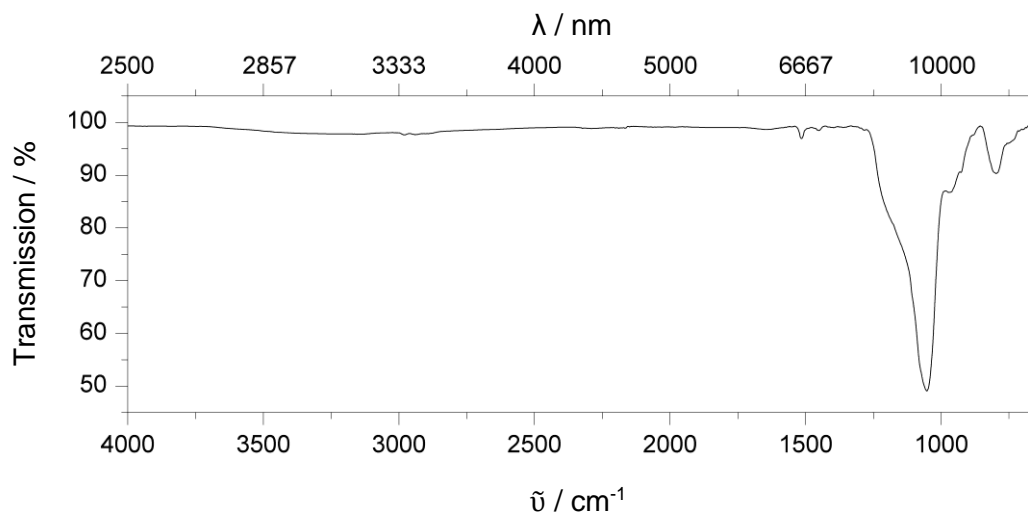


Abb. 240: ATR-IR-Spektrum von SBA-15_{extr}-Im.

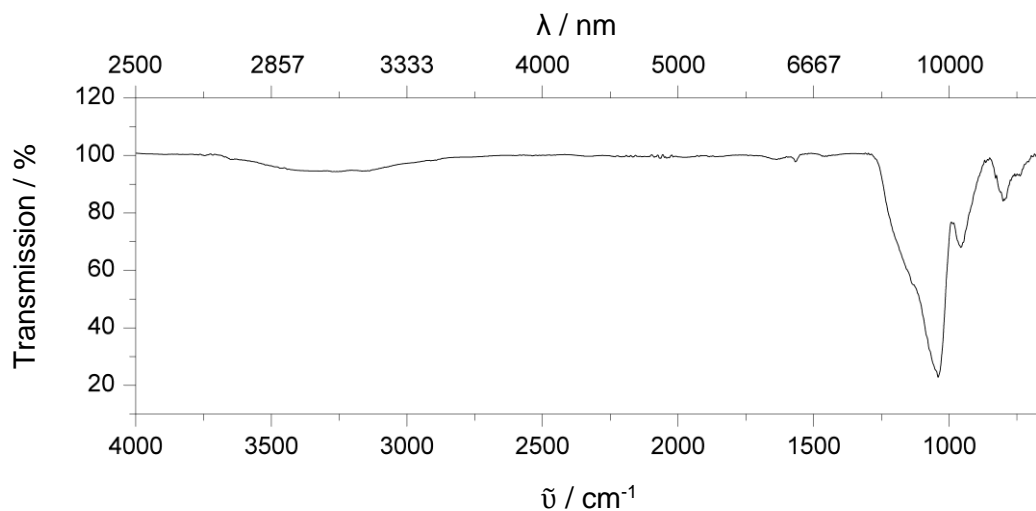


Abb. 241: ATR-IR-Spektrum von SBA-ImPrSO₃.

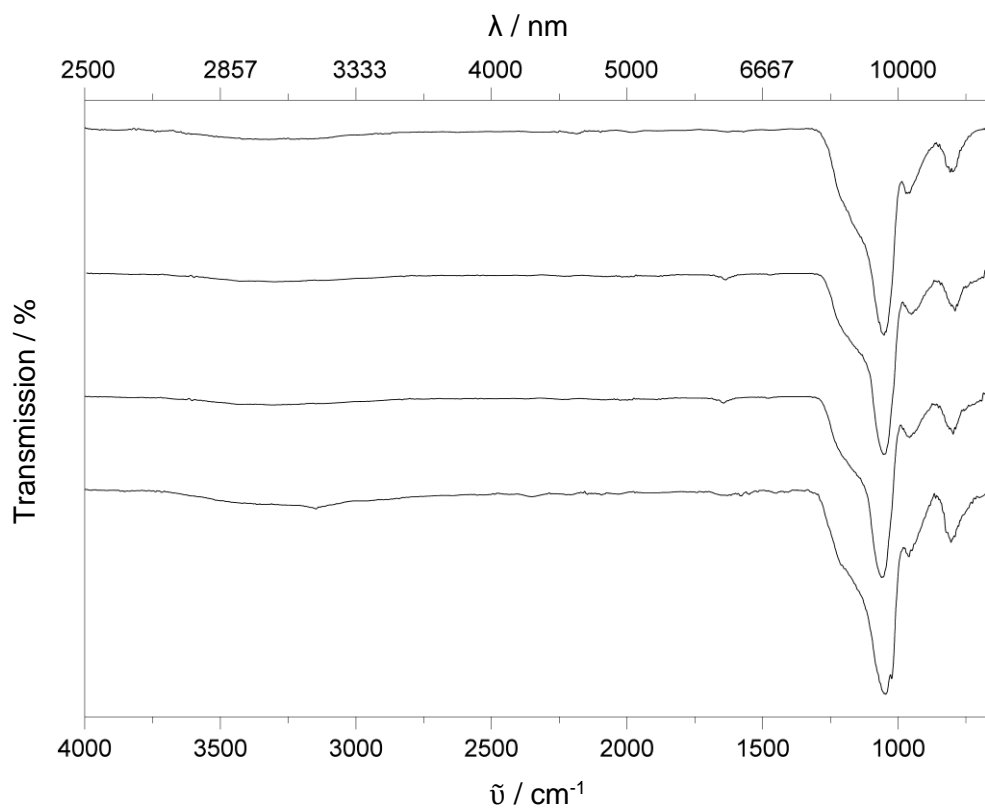


Abb. 242: ATR-IR-Spektren von SBA-15_{extr}-Melm-A, SBA-15-Py-A, SBA-15_{extr}-MePy-A und SBA-15_{extr}-ImH-A (von oben nach unten).

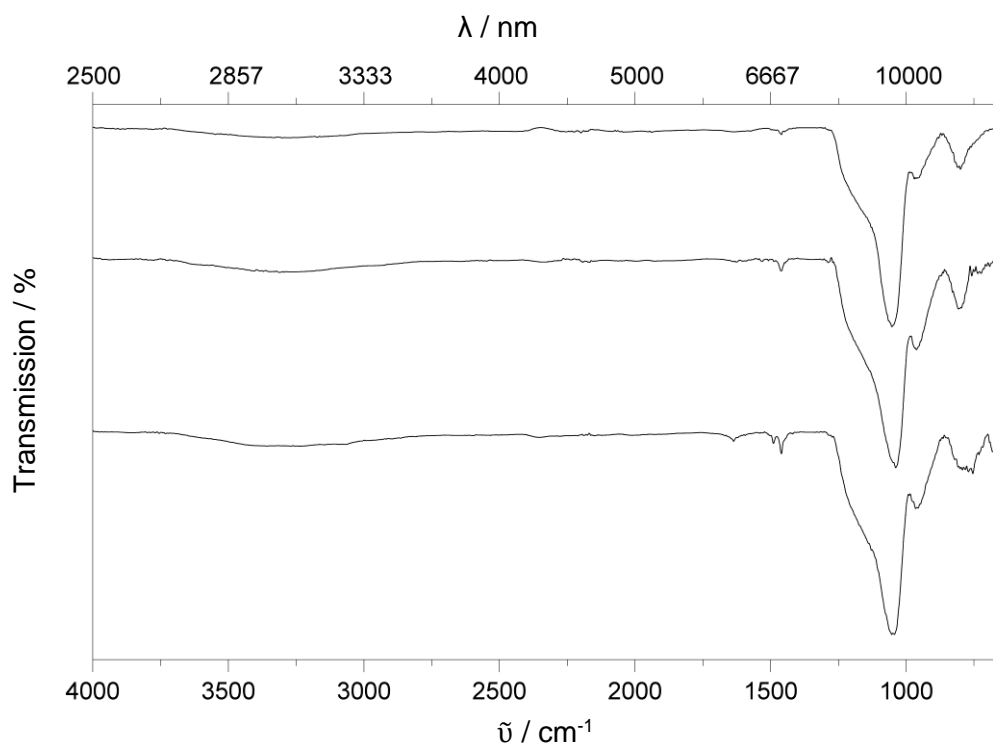


Abb. 243: ATR-IR-Spektren der Phenothiazin-haltigen Materialien, SBA-15-R-PHTSO₃; R: Melm, MeEtlm, Py (von oben nach unten).

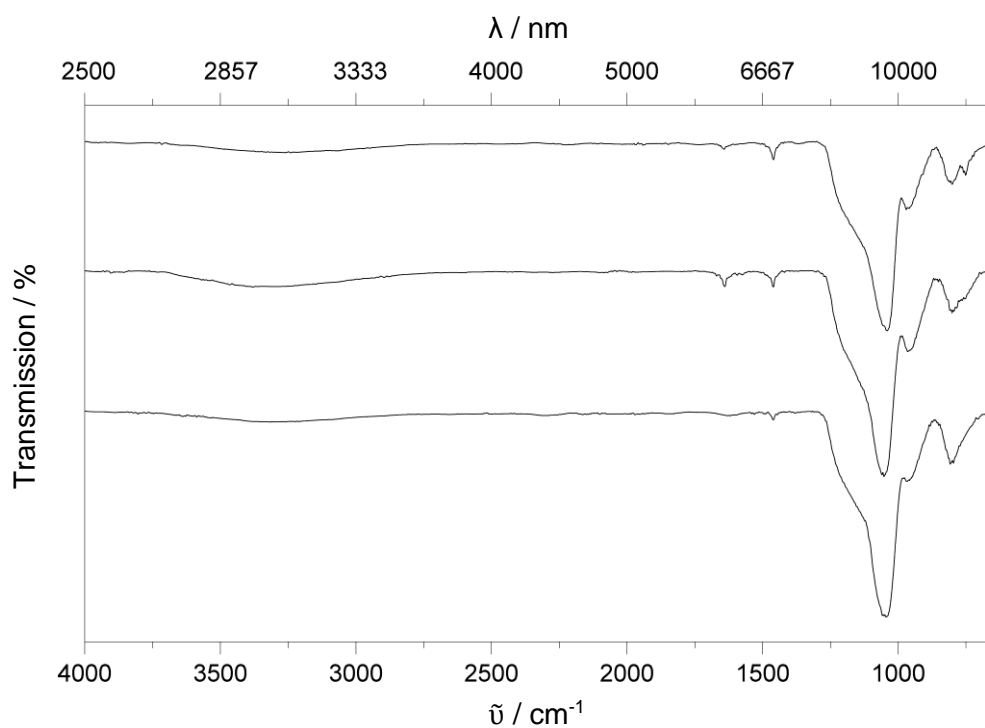


Abb. 244: ATR-IR-Spektren der Phenothiazin-haltigen Materialien, SBA-15-R-PHTSO₃; R: MePy, Me3Py, Qu (von oben nach unten).

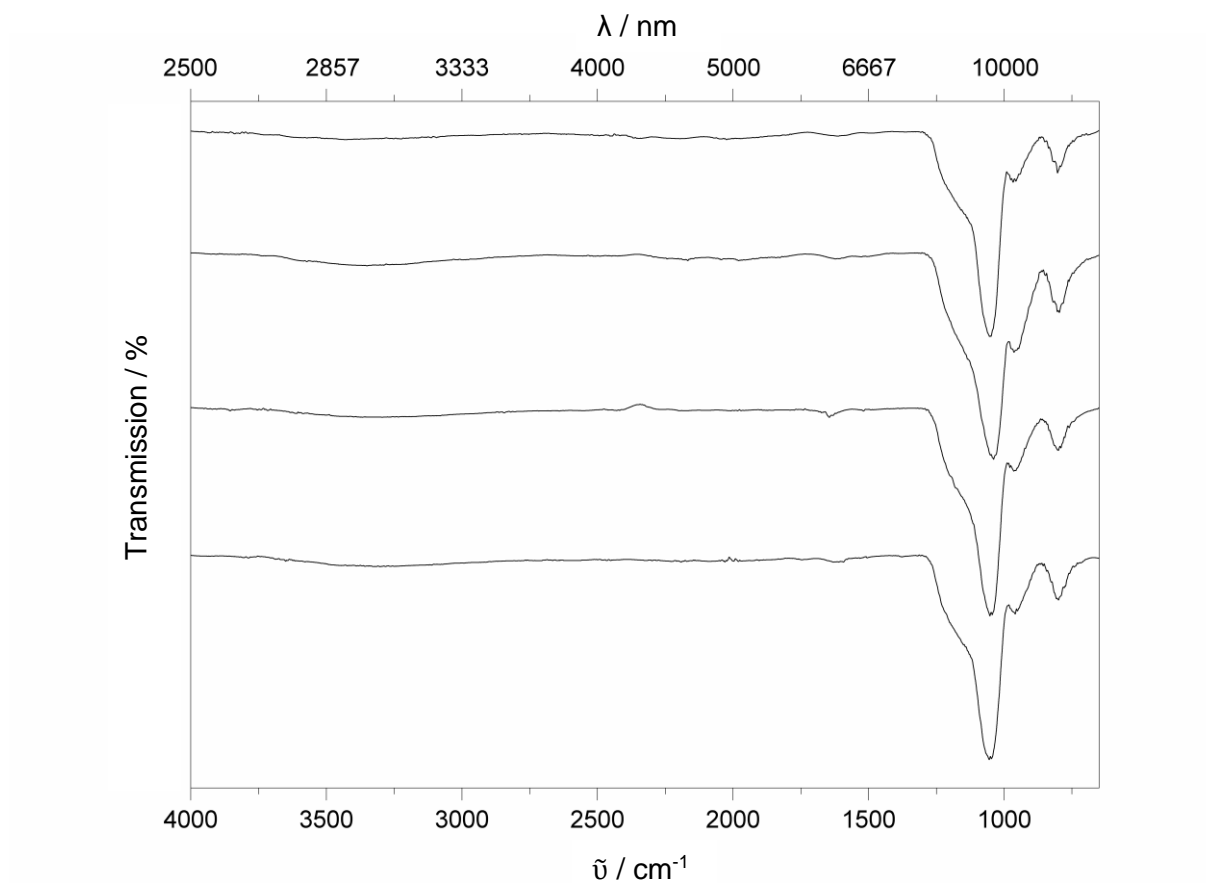


Abb. 245: ATR-IR-Spektren der Acridon-haltigen Materialien, SBA-15-R-AcrSO₃; R: Melm, MelmEt, MePy, Qu (von oben nach unten).

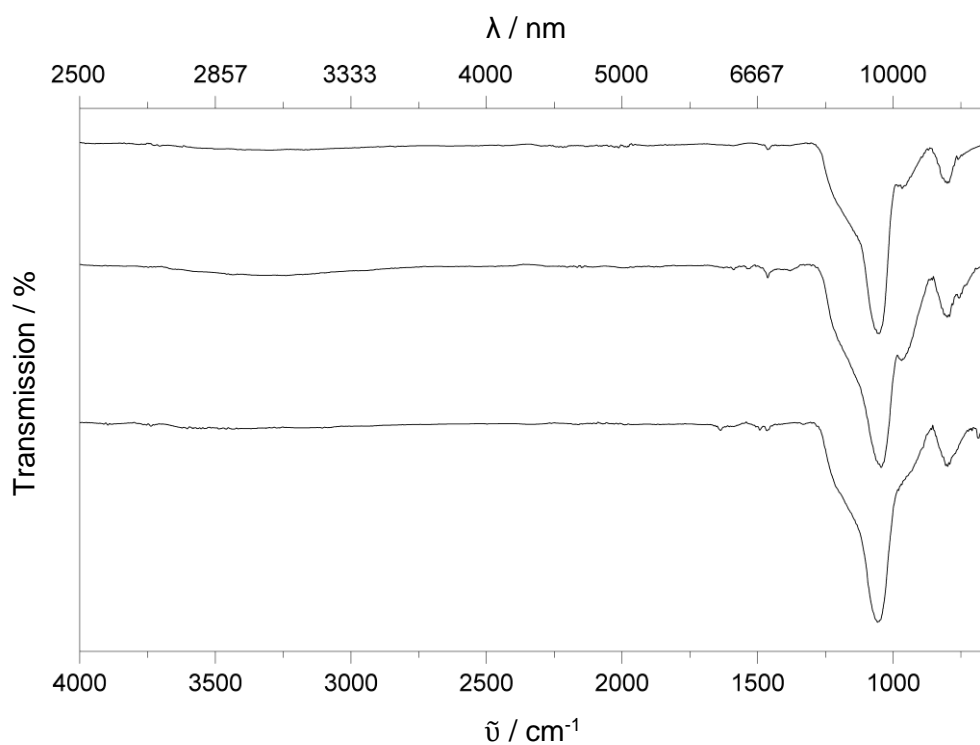


Abb. 246: ATR-IR-Spektren von SBA-15-R-PHTSO₃-BF₄; R: Melm, MeEtIm, Py (von oben nach unten).

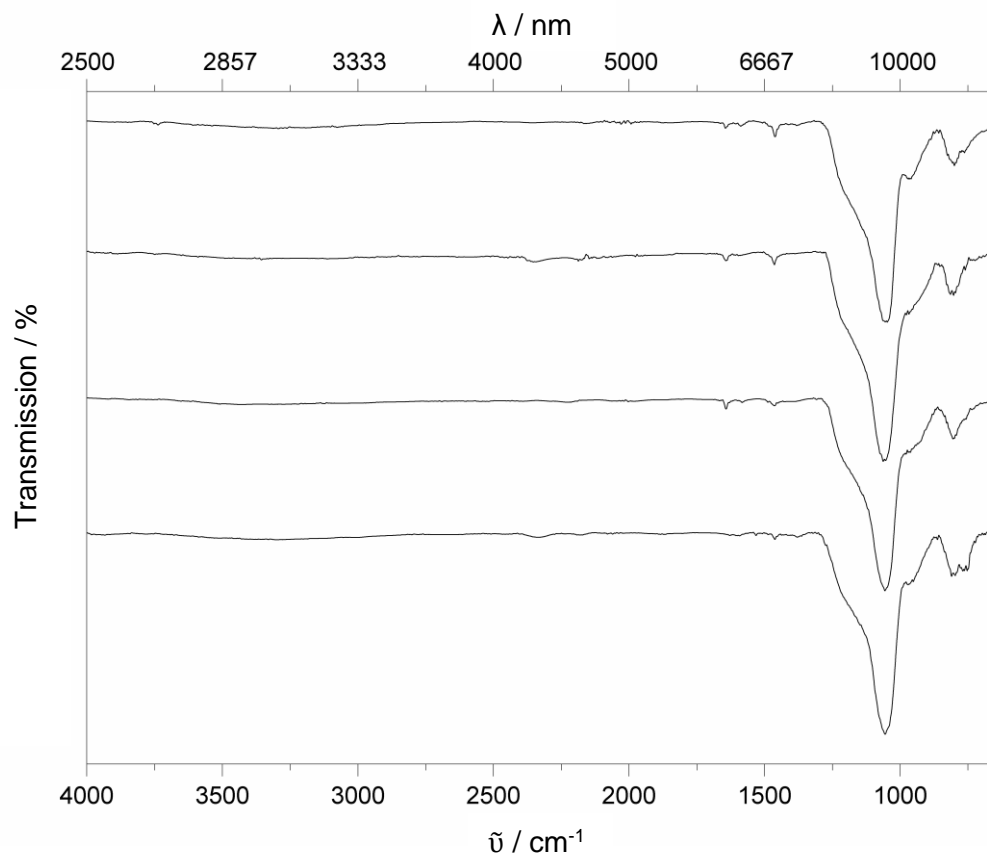


Abb. 247: ATR-IR-Spektren von SBA-15-R-PHTSO₃-BF₄; R: MePy nach 1 eq. $\text{NO}(\text{BF}_4)$, MePy nach 2 eq. $\text{NO}(\text{BF}_4)$, Me3Py, Qu (von oben nach unten).

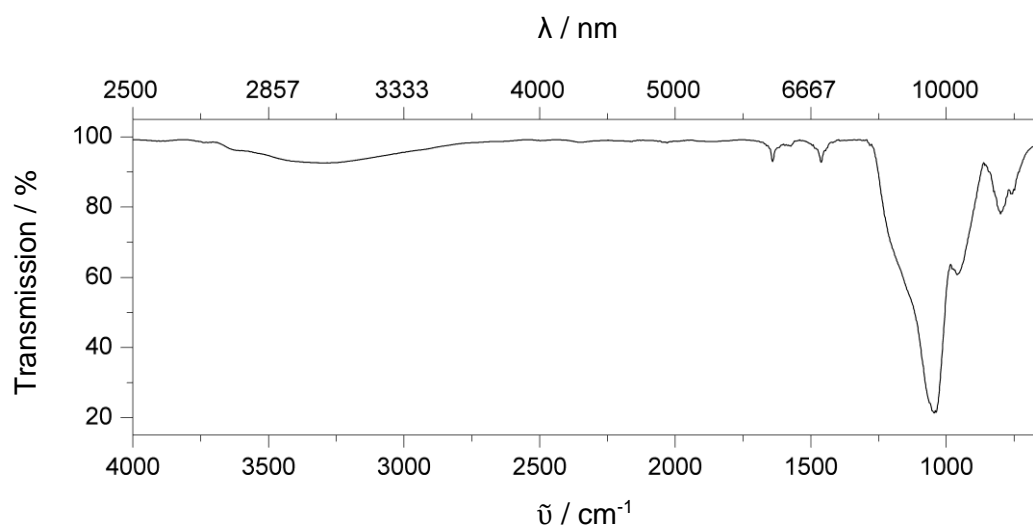


Abb. 248: ATR-IR-Spektrum von SBA-15-Me3Py-PHTSO₃-I.

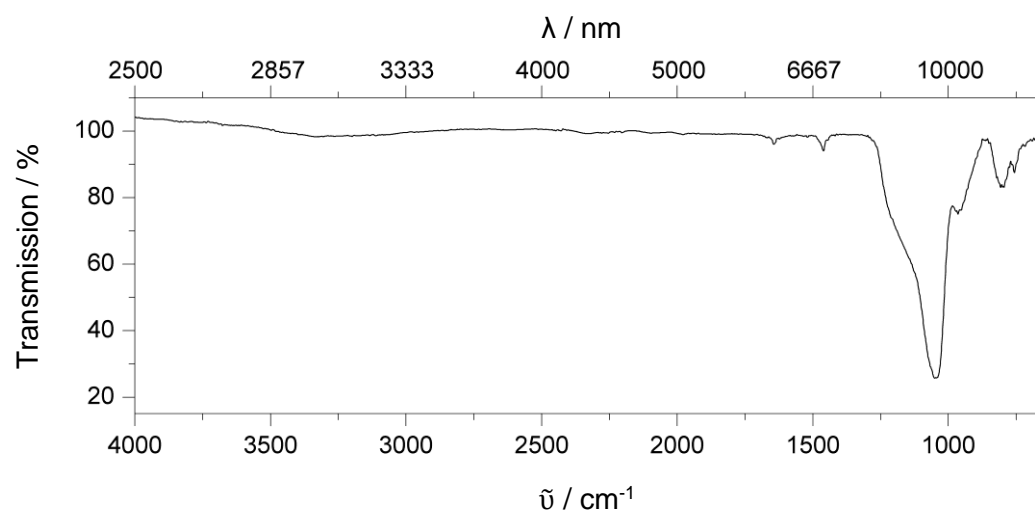


Abb. 249: ATR-IR-Spektrum von SBA-15-MePy-PHTSO₃-SbCl₆.

7.7 Kristallstrukturdaten

Im Folgenden werden die Messparameter der in dieser Arbeit gezeigten Kristallstrukturen zusammengefasst. Es gelten die gezeigten Definitionen.

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad Gl. 7.7 - 1$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad Gl. 7.7 - 2$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}} \quad Gl. 7.7 - 3$$

n : Anzahl der Reflexe

p : Anzahl der Parameter

7.7.1 Kristallstrukturdaten von NaPHTSO₃ (11)

Crystal data and structure refinement for 17044o.

Empirical formula	C ₁₇ H ₂₀ NNaO ₄ S ₂	
Formula weight	389.45	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 19.2709(13) Å	α = 90°
	b = 5.7613(4) Å	β = 101.191(7)°
	c = 16.5207(10) Å	γ = 90°
Volume	1799.3(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.438 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.115 mm ⁻¹	
F(000)	816	
Crystal size	0.558 x 0.387 x 0.038 mm ³	
Theta range for data collection	4.678 to 62.659°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 22, -6 ≤ k ≤ 6, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	4513	
Independent reflections	4513 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 62.700°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.879 and 0.339	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4513 / 0 / 231	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0505, wR ₂ = 0.1318	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0585, wR ₂ = 0.1357	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.333 and -0.418 e·Å ⁻³	

7.7.2 Kristallstrukturdaten von PPh₄PHTSO₃ in der Modifikation 1 (12)

Crystal data and structure refinement for 17187o.

Empirical formula	C ₃₉ H ₃₄ NO ₃ PS ₂	
Formula weight	659.76	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.9184(3) Å	α = 90°
	b = 13.9462(2) Å	β = 114.146(2)°
	c = 16.3248(3) Å	γ = 90°
Volume	3307.03(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.325 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.230 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.342 x 0.309 x 0.168 mm ³	
Theta range for data collection	4.343 to 62.725°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	13015	
Independent reflections	5274 [R(int) = 0.0219]	
Completeness to theta = 62.725°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.85686	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5274 / 0 / 415	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0634, wR ₂ = 0.1918	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0681, wR ₂ = 0.1992	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.551 and -0.484 e·Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17187o:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.3 Kristallstrukturdaten von PPh₄PHTSO₃ in der Modifikation 2 (12)

Crystal data and structure refinement for 1701ro.

Empirical formula	C ₃₉ H ₃₄ NO ₃ PS ₂	
Formula weight	659.76	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 9.2071(3) Å	α = 90°
	b = 10.2703(3) Å	β = 90.580(3)°
	c = 34.8825(11) Å	γ = 90°
Volume	3298.31(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.329 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.235 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal colour and habit	Colorless needle	
Crystal size	0.150 x 0.074 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	4.488 to 77.362°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 12, -44 ≤ l ≤ 41	
Reflections collected	14271	
Independent reflections	6636 [R(int) = 0.0270]	
Completeness to theta = 67.684°	98.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.80833	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6636 / 297 / 498	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0564, wR ₂ = 0.1396	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0692, wR ₂ = 0.1481	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.531 and -0.497 e·Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1701ro:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.4 Kristallstrukturdaten von NaAcrSO₃ (16)

Crystal data and structure refinement for 17230o.

Empirical formula	(C ₁₆ H ₁₄ NO ₄ SNa)(CH ₃ OH) _{0.4} (H ₂ O) _{0.2}	
Formula weight	355.75	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 15.3124(4) Å	α = 110.060(3)°
	b = 17.3189(5) Å	β = 112.895(3)°
	c = 18.3436(6) Å	γ = 98.086(2)°
Volume	3992.7(2) Å ³	
Z	10	
Density (calculated)	1.480 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.296 mm ⁻¹	
F(000)	1852	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.474 x 0.203 x 0.098 mm ³	
Theta range for data collection	3.214 to 62.709°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	30557	
Independent reflections	12678 [R(int) = 0.0280]	
Completeness to theta = 62.709°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93593	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12678 / 3 / 1094	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0453, wR ₂ = 0.1157	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0523, wR ₂ = 0.1219	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.840 and -0.769 e·Å ⁻³	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0315, wR ₂ = 0.0810	
Largest diff. peak and hole	0.557 and -0.424 e·Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17230o:

The hydrogen atoms H6A and H6B, which are bound to O6, were located in the difference Fourier synthesis, and were then refined semi-freely. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7.5 Kristallstrukturdaten von NaPHTSO₃O₂ (20)

Crystal data and structure refinement for 17130o.

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₈ N ₂ Na ₂ O ₁₅ S ₄	
Formula weight	840.84	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 7.9943(3) Å	α = 82.858(2)°
	b = 11.7643(4) Å	β = 86.433(2)°
	c = 18.9487(4) Å	γ = 83.155(3)°
Volume	1753.61(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.592 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.397 mm ⁻¹	
F(000)	876	
Crystal colour and habit	Colorless needle	
Crystal size	0.465 x 0.111 x 0.062 mm ³	
Theta range for data collection	3.811 to 62.709°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	11576	
Independent reflections	5576 [R(int) = 0.0590]	
Completeness to theta = 62.709°	98.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.858 and 0.501	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5576 / 16 / 508	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0549, wR ₂ = 0.1320	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0719, wR ₂ = 0.1474	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.703 and -0.569 e·Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17130o:

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of restraints, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(eq) values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner Thiel für das Ermöglichen dieser Arbeit und das Bereitstellen dieses interessanten und anspruchsvollen Themas. Herrn Prof. Dr. Antonio Pierik danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens nach dem Versterben von Herrn Prof. Stefan Ernst und ich danke Herrn Prof. Dr. Helmut Sitzmann für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Hiermit möchte ich mich post mortem bei Herrn Prof. Stefan Ernst für Ermöglichung der eigenständigen Verwendung der analytischen Methoden in der Technischen Chemie bedanken. Ich möchte mich bei meinen Praktikanten Christina Bub, Andrea Lösch und Johannes Schaumlöffel für die tatkräftige Unterstützung bedanken. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Adam Neuba, Universität Paderborn für die Anfertigung und Hilfe bei der Interpretation der Cyclovoltammogramme. Herrn Dominique Bechtel danke ich für die Anfertigung der ESR-Spektren und Geduld bei der Optimierung der Messparameter. Frau Christiane Müller und Herrn Dr. Harald Kelm danke ich für die Aufnahmen der ^{29}Si -NMR-Spektren der verschiedenen Linkermoleküle in Lösung. Herrn Dr. Yu Sun und Herrn Dr. Benjamin Oelkers danke ich für die Vermessung und Verfeinerungen meiner Strukturen. Tatjana Wall gilt ein herzlicher Dank für die Anfertigung der Fluoreszenzspektren der Acridon-haltigen Materialien. Herrn Matthias Klein danke ich für die Durchführung und Hilfe bei der Auswertung der ESI-MS-Spektren.

Ich danke dem Team der Analytikabteilung der Organischen Chemie für die Anfertigung der Elementaranalysen meiner manchmal widerspenstigen Proben. Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern/innen des AK Ernst bedanken für die konstruktiven Diskussionen, regen Austausch und Ermöglichung der vielen Messzeiten an den diversen Geräten zur Erstellung der umfangreichen Analytik meiner hier gezeigten Materialien.

Allen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft. Besonders bei meinen Laborkollegen Benjamin, Björn, Cedric, Jae, Patrick, Pascal, Ranja und Simon möchte ich mich für die vielen gemeinsamen Stunden bei Diskussionen und Recherchen im Labor und Kaffeezimmer und für gemütliches Beisammensein bedanken.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Benjamin Oelkers, Pascal Weingart und Charlotte Schiek für das schnelle und geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt allen, die ich hier nicht explizit aufführen kann, die mich besonders in den schweren Zeiten begleitet, an mich geglaubt und die mir geholfen haben diese zu überstehen.

Ich möchte mich bei meiner Familie bedanken, auch bei denen die ein Teil davon waren und immer einen Platz in meinem Herzen haben. „Ihr habt mich immer wieder durch Liebe aber auch mit mahnenden Worten motiviert und unterstützt. Ihr habt in den schönen aber auch in schweren Zeiten zu mir gestanden.“

Lebenslauf

Alexandra Dagmar Schmidt



- Feb. 2015 – Jan. 2018 Promotion in der Anorganischen Chemie
Technische Universität Kaiserslautern
im AK von Prof. Dr. W. R. Thiel
- Okt. 2009 – Dez. 2014 Chemiestudium
Technische Universität Kaiserslautern
Vertiefung: Anorganische Chemie
Diplomarbeit: „Synthese neuer Nickel(II)-Komplexe mit P,N'-
und N,N'-Chelatliganden und Nickelkatalysierte Bindungs-
knüpfungen von Phenylisocyanat mit Alkenen“ (Note: 1,0)
Abschluss: Diplom (Gesamtnote: 1,2)
- Apr. 2013 – Juli 2013 Auslandspraktikum (LLP/Erasmus Programm)
Rijksuniversiteit Groningen, Niederlande
bei Prof. Dr. T. M. T. Palstra
Thema: Synthese und Untersuchung der strukturellen und
elektronischen Eigenschaften von Cr(II)- und Fe(II)-organisch-
anorganischen Hybridmaterialien“

Veröffentlichungen von Ausschnitten der vorliegenden Arbeit in Form von Postern:

„Synthesis of redox active mesoporous silica based on phenothiazine“ A. D. Schmidt, E. Kaigarula, R. Philipp, S. Ernst, W. R. Thiel, 29. Deutsche Zeolith-Tagung, **2017**, Frankfurt am Main.

„Methantrisulfonat in mesoporösem Kieselgel mit immobilisierten ionischen Flüssigkeiten“ A. D. Schmidt, W. R. Thiel, RCR-NanoKAT-Symposium **2016**, Kaiserslautern.

„Synthesis of mesoporous acidic catalysts“ A. D. Schmidt, B. Schäfer, D. R. Kahsnitz, O. D. Malter, J. Schaumlöffel, R. Saynisch, S. Ernst, W. R. Thiel, 28. Deutsche Zeolith-Tagung, **2016**, Gießen.